

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

24.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 3 月 5 日

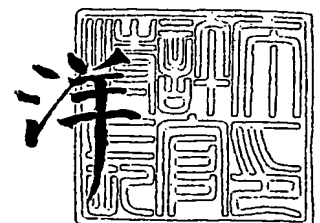
出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 6 2 9 2 8  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 4 - 0 6 2 9 2 8 ]

出 願 人  
Applicant(s): 松 下 電 器 産 業 株 式 会 社

2 0 0 5 年 3 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 2 8 8 9 (

【書類名】 特許願  
【整理番号】 2047550006  
【提出日】 平成16年 3月 5日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B41J 2/045  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 友澤 淳  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 藤井 映志  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内  
    【氏名】 鳥井 秀雄  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005821  
    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100077931  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 前田 弘  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100094134  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 小山 廣毅  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100110939  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 竹内 宏  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100113262  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 竹内 祐二  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100115059  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 今江 克実  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100117710  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 原田 智雄  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 014409  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 0217869

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

第 1 の電極膜と、該第 1 の電極膜上に設けられた配向制御膜と、該配向制御膜上に設けられた第 1 の圧電体薄膜と該第 1 の圧電体薄膜上に設けられた第 2 の圧電体薄膜とからなる圧電体積層膜と、該圧電体積層膜上に設けられた第 2 の電極膜とを備えた圧電体素子であって、

上記配向制御膜は、立方晶系又は正方晶系の (1 1 1) 面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、

上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の (1 1 1) 面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、

上記第 1 及び第 2 の圧電体薄膜は、互いが連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、

上記第 2 の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が上記第 1 の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径よりも大きく、

上記第 2 の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が、20 以上 60 以下である圧電体素子。

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の圧電体素子において、

上記第 1 の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が 40 nm 以上 70 nm 以下であり、その長さが 5 nm 以上 100 nm 以下である圧電体素子。

## 【請求項 3】

請求項 1 記載の圧電体素子において、

上記第 2 の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が 60 nm 以上 200 nm 以下であり、その長さが 2500 nm 以上 5000 nm 以下である圧電体素子。

## 【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の圧電体素子において、

上記第 1 及び第 2 の圧電体薄膜はペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、

上記第 1 の圧電体薄膜の (1 1 1) 結晶配向率が 50 % 以上 80 % 以下であり、

上記第 2 の圧電体薄膜の (1 1 1) 結晶配向率が 95 % 以上 100 % 以下である圧電体素子。

## 【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載の圧電体素子において、

上記圧電体積層膜の化学組成比が  $[Pb] : [Zr] : [Ti] = (1+a) : b : (1-b)$  で表され、

上記第 1 及び第 2 の圧電体薄膜の b 値が 0.40 以上 0.60 以下の同じ値であり、

上記第 1 の圧電体薄膜の Pb 含有量が上記第 2 の圧電体薄膜の Pb 含有量よりも多く、

上記第 1 の圧電体薄膜の a 値が 0.05 以上 0.15 以下であり、

上記第 2 の圧電体薄膜の a 値が 0 以上 0.10 以下である圧電体素子。

## 【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか 1 つに記載の圧電体素子において、

上記配向制御膜はペロブスカイト型のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、

上記配向制御膜の (1 1 1) 結晶配向率が 50 % 以上である圧電体素子。

## 【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか 1 つに記載の圧電体素子において、

上記配向制御膜の化学組成比が  $[Pb] : [La] : [Zr] : [Ti] = a \times (1-c) : c : b : (1-b)$  で表され、

a 値が 1.0 以上 1.20 以下であり、

b 値が 0 以上 0.20 以下の値であり、

c 値が 0 を越え 0.30 以下である圧電体素子。

**【請求項 8】**

請求項 1～7 のいずれか 1 つに記載の圧電体素子において、

上記配向制御膜はチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が 0 を越え 10 モル% 以下である圧電体素子。

**【請求項 9】**

請求項 1～8 のいずれか 1 つに記載の圧電体素子において、

上記圧電体積層膜はチタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が 0 を越え 10 モル% 以下である圧電体素子。

**【請求項 10】**

請求項 1～9 のいずれか 1 つに記載の圧電体素子において、

上記第 1 の電極膜は Pt、Ir、Pd 若しくは Ru からなる貴金属又は該貴金属を含む合金によって構成されていて、平均断面径が 20 nm 以上 30 nm 以下の柱状粒子の集合体である圧電体素子。

**【請求項 11】**

第 1 の電極膜、配向制御膜、第 1 の圧電体薄膜、第 2 の圧電体薄膜及び第 2 の電極膜が順に積層されてなる圧電体素子と、該圧電体素子の上記第 2 の電極膜側の面に設けられた振動層と、上記圧電体素子の該振動層とは反対側の面に接合され、かつ、インクを収容する圧力室が形成された圧力室部材とを備え、上記第 1 及び第 2 の圧電体薄膜が圧電体積層膜を構成し、該圧電体積層膜の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるインクジェットヘッドであって、

上記配向制御膜は、立方晶系又は正方晶系の (111) 面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、

上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の (111) 面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、

上記第 1 及び第 2 の圧電体薄膜は、互いが連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、

上記第 2 の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が上記第 1 の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径よりも大きく、

上記第 2 の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が 20 以上 60 以下であるインクジェットヘッド。

**【請求項 12】**

第 1 の電極膜、配向制御膜、第 1 の圧電体薄膜、第 2 の圧電体薄膜及び第 2 の電極膜が順に積層されてなる圧電体素子と、該圧電体素子の上記第 1 の電極膜側の面に設けられた振動層と、上記圧電体素子の該振動層とは反対側の面に接合され、かつ、インクを収容する圧力室が形成された圧力室部材とを備え、上記第 1 及び第 2 の圧電体薄膜が圧電体積層膜を構成し、該圧電体積層膜の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるインクジェットヘッドであって、

上記配向制御膜は、立方晶系又は正方晶系の (111) 面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、

上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の (111) 面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、

上記第 1 及び第 2 の圧電体薄膜は、互いが連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、

上記第 2 の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が上記第 1 の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径よりも大きく、

上記第 2 の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が 20 以上 60 以下であるインクジェットヘッド。

**【請求項 13】**

請求項 11 又は 12 記載のインクジェットヘッドと、

上記インクジェットヘッドと記録媒体とを相対移動させる相対移動手段とを備え、

上記相対移動手段により上記インクジェットヘッドと記録媒体とを相対移動させている

ときに、上記圧力室内のインクを該圧力室に連通するノズル孔から上記記録媒体に吐出させて記録を行うインクジェット式記録装置。

【請求項 14】

固定部と該固定部から所定の方法に延びる少なくとも一対の振動部とを有する基板を備え、該基板の少なくとも各振動部上に、第1の電極膜、配向制御膜、第1の圧電体薄膜、第2の圧電体薄膜及び第2の電極膜が順に積層され、該各振動部上における第2の電極膜が、該振動部を幅方向に振動させるための少なくとも1つの駆動電極と上記振動部の厚み方向の変形を検出するための少なくとも1つの検出電極とにパターン化され、上記第1及び第2の圧電体薄膜が圧電体積層膜を構成する角速度センサであって、

上記配向制御膜は、立方晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、

上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、

上記第1及び第2の圧電体薄膜は、互いが連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、

上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径よりも大きく、

上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が20以上60以下である角速度センサ。

【請求項 15】

請求項 14 記載の角速度センサにおいて、

上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が40 nm以上70 nm以下であり、その長さが5 nm以上100 nm以下である角速度センサ。

【請求項 16】

請求項 14 記載の角速度センサにおいて、

上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が60 nm以上200 nm以下であり、その長さが2500 nm以上5000 nm以下である角速度センサ。

【請求項 17】

請求項 14～16 のいずれか1つに記載の角速度センサにおいて、

上記第1及び第2の圧電体薄膜はペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、

上記第1の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が50%以上80%以下であり、

上記第2の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が95%以上100%以下である角速度センサ。

【請求項 18】

請求項 14～17 のいずれか1つに記載の角速度センサにおいて、

上記圧電体積層膜の化学組成比が  $[Pb] : [Zr] : [Ti] = (1+a) : b : (1-b)$  で表され、

上記第1及び第2の圧電体薄膜のb値が0.40以上0.60以下の同じ値であり、

上記第1の圧電体薄膜のPb含有量が上記第2の圧電体薄膜のPb含有量よりも多く、

上記第1の圧電体薄膜のa値が0.05以上0.15以下であり、

上記第2の圧電体薄膜のa値が0以上0.10以下である角速度センサ。

【請求項 19】

請求項 14～18 のいずれか1つに記載の角速度センサにおいて、

上記配向制御膜はペロブスカイト型のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、

上記配向制御膜の(111)結晶配向率が50%以上である角速度センサ。

【請求項 20】

請求項 14～19 のいずれか1つに記載の角速度センサにおいて、

上記配向制御膜の化学組成比が  $[Pb] : [La] : [Zr] : [Ti] = a \times (1-c) : c : b : (1-b)$  で表され、

- a 値が 1.0 以上 1.20 以下であり、  
b 値が 0 以上 0.20 以下であり、  
c 値が 0 を越え 0.30 以下である角速度センサ。

【請求項 21】

請求項 14～20 のいずれか 1 つに記載の角速度センサにおいて、  
上記配向制御膜はチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が 0 を越え 10 モル% 以下である角速度センサ。

【請求項 22】

請求項 14～21 のいずれか 1 つに記載の角速度センサにおいて、  
上記圧電体積層膜はチタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が 0 を越え 10 モル% 以下である角速度センサ。

【請求項 23】

請求項 14～22 のいずれか 1 つに記載の角速度センサにおいて、  
上記第 1 の電極膜は Pt、Ir、Pd 若しくは Ru からなる貴金属又は該貴金属を含む合金によって構成されていて、平均断面径が 20 nm 以上 30 nm 以下の柱状粒子の集合体である角速度センサ。

【請求項 24】

基板上に第 1 の電極膜をスパッタ法により形成する工程と、  
上記第 1 の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御膜をスパッタ法により形成する工程と、  
上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第 1 及び第 2 の圧電体薄膜をスパッタ法により連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、  
上記圧電体積層膜上に第 2 の電極膜を形成する工程とを備え、  
上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を (111) 面に優先配向させる工程を含み、  
上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を (111) 面に優先配向させる工程を含む圧電体素子の製造方法。

【請求項 25】

基板上に第 1 の電極膜をスパッタ法により形成する工程と、  
上記第 1 の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御膜をスパッタ法により形成する工程と、  
上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第 1 及び第 2 の圧電体薄膜をスパッタ法により連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、  
上記圧電体積層膜上に第 2 の電極膜を形成する工程と、  
上記第 2 の電極膜上に振動層を形成する工程と、  
上記振動層の第 2 の電極膜とは反対側の面に、圧力室を形成するための圧力室部材を接合する工程と、  
上記接合工程後に、上記基板を除去する工程とを備え、  
上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を (111) 面に優先配向させる工程を含み、  
上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を (111) 面に優先配向させる工程を含むインクジェットヘッドの製造方法。

【請求項 26】

圧力室が形成される圧力室基板上に振動層を形成する工程と、  
上記振動層上に第 1 の電極膜をスパッタ法により形成する工程と、  
上記第 1 の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御膜をスパッタ法により形成する工程と、

上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法により連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と

、  
上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、  
上記圧力室基板に圧力室を形成する工程とを備え、  
上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を(111)面に優先配向させる工程を含み、

上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むインクジェットヘッドの製造方法。

【請求項27】

基板上に第1の電極膜をスパッタ法により形成する工程と、  
上記第1の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御膜をスパッタ法により形成する工程と、

上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法により連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と

、  
上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、  
上記第2の電極膜をパターンニングして駆動電極及び検出電極を形成する工程と、  
上記圧電体積層膜、上記配向制御膜及び上記第1の電極膜をパターンニングする工程と、  
上記基板をパターンニングして固定部及び振動部を形成する工程とを備え、  
上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を(111)面に優先配向させる工程を含み、

上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含む角速度センサの製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】圧電体素子、インクジェットヘッド、インクジェット式記録装置、角速度センサ及びこれらの製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電気機械変換機能を呈する圧電体素子、この圧電体素子を用いたインクジェットヘッド、インクジェット式記録装置及び角速度センサ、並びにこれらの製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

圧電材料は機械的エネルギーを電気的エネルギーに変換し、あるいは電気的エネルギーを機械的エネルギーに変換する材料である。圧電材料の代表的なものとしては、ペロブスカイト型結晶構造の酸化物であるチタン酸ジルコン酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ) (以下、「PZT」と記す)がある。このペロブスカイト型結晶構造のPZTの場合、ZrとTiの比率によって、 $\text{Zr}/\text{Ti}=53/47\text{at}\%$ 付近を境界として、Zrが多い場合は菱面体晶系、少ない場合は正方晶系のペロブスカイト型結晶構造をとる。そして、菱面体晶系の場合は $\langle 111 \rangle$ 軸方向に、正方晶系の場合は $\langle 001 \rangle$ 軸方向(c軸方向)に最も大きな圧電変位が得られる。しかし、多くの圧電材料は、結晶粒子の集合体からなる多結晶体であり、各結晶粒子の結晶軸はでたらめな方向を向いている。従って、自発分極Psもでたらめに配列している。

## 【0003】

ところで、近年の電子機器の小型化に伴って、圧電素子に対しても小型化が強く要求されるようになってきた。そして、その要求を満たすために、圧電素子は従来から多く使用されてきた焼結体に比べて著しく体積の小さい薄膜の形態で使用されるようになりつつあり、圧電素子に対する薄膜化の研究開発が盛んになってきた。例えばPZTの場合、自発分極Psは、菱面体晶系の場合は $\langle 111 \rangle$ 軸方向を、正方晶系の場合は $\langle 001 \rangle$ 軸方向を向いているので、薄膜化しても高い圧電特性を実現するためには、PZT薄膜が菱面体晶系の場合は $\langle 111 \rangle$ 軸方向を、正方晶系の場合は $\langle 001 \rangle$ 軸を基板表面に対して垂直方向に揃える必要がある。そして、これをほぼ100%配向させて実現するため、従来は、正方晶系ペロブスカイト結晶構造の場合、結晶方位(100)面が表面に出るように切り出した岩塩型結晶構造の酸化マグネシウム( $\text{MgO}$ )からなる単結晶の基板を用い、正方晶系PZT組成のターゲットを用いたスパッタ法によって、その表面に対して垂直方向に $\langle 001 \rangle$ 軸配向した結晶性良好なPZT薄膜を、600~700℃の温度で直接形成していた(例えば、特許文献1及び非特許文献1を参照)。この場合、PZT薄膜を形成する前に、Zrが存在しない $\text{PbTiO}_3$ や( $\text{Pb}, \text{La})\text{TiO}_3$ からなる膜厚0.1μmの圧電体層をPZT薄膜の下地層として(100)面に配向したPt電極上に形成しておいて、その上に膜厚2.5μmのPZT薄膜をスパッタ法により形成すると、PZT薄膜形成の初期にZr酸化物からなる結晶性の低い層が形成され難くなり、より高い結晶性のPZT薄膜が得られる。つまり、(001)面配向度( $\alpha(001)$ )が略100%のPZT薄膜が得られる。ここで、配向度 $\alpha(001)$ は、

$$\alpha(001) = I(001) / \sum I(hkl)$$

で定義している。 $\sum I(hkl)$ は、X線回折法において、Cu-K $\alpha$ 線を用いたときの2 $\theta$ が10~70°でのペロブスカイト型結晶構造のPZTにおける各結晶面からの回折ピーク強度の総和である。尚、(002)面及び(200)面は(001)面及び(100)面と等価な面であるため、 $\sum I(hkl)$ には含まない。

## 【0004】

ところが、上記方法では、下地基板としてMgO単結晶基板を用いるため、圧電素子が高価になってしまい、この圧電素子を用いたインクジェットヘッドも高価になってしまうという問題がある。また、基板材料もMgO単結晶の一種類に制限されてしまうという欠点がある。



## 【0005】

そこで、シリコン等の安価な基板の上にPZT等のペロブスカイト型圧電材料の(001)面又は(100)面結晶配向膜を形成する方法として、種々の工夫がなされている。例えば、特許文献2には、(111)面に配向したPt電極上に、PZT又はランタンを含有したPZTの前駆体溶液を塗布し、この前駆体溶液を結晶化させる前に、先ず150～550℃で熱分解させ、その後550～800℃で加熱処理して結晶化させること(ゾル・ゲル法)により、PZT膜の(100)面優先配向膜が生成可能であることが示されている。

## 【0006】

また、特許文献3には、イリジウム下部電極上に極薄のチタン層を形成することにより、その上に形成するPZT膜の結晶配向性を制御できることが開示されている。この方法は、シリコン等の基板上に酸化ジルコニウムを主成分とする下地層を形成し、この下地層上にイリジウムを含有する下部電極を形成し、この下部電極上に極薄のチタン層を積層し、このチタン層上に、圧電特性を有する強誘電体を構成する、金属元素及び酸素元素を含む非晶質の圧電体前駆体薄膜を形成し、この非晶質の薄膜を高温で熱処理する方法で結晶化させること(ゾル・ゲル法)により、ペロブスカイト型圧電体薄膜に変化させる製造方法である。この製造方法では、チタン層の膜厚によりPZT等の圧電体薄膜の結晶配向性の制御が可能であり、チタン層膜厚を10～20nmとすると、(111)面配向膜が得られる。

## 【0007】

さらに、特許文献4には、ゾル・ゲル法を用いて圧電体薄膜を形成する際、(111)面配向のPt電極上に4～6nmのチタン層を形成し、このチタン層のチタンが酸化した酸化チタンを核にすることで、(100)面配向のPZT膜が得られることが開示されている。

## 【0008】

また、特許文献5には、SrTiO<sub>3</sub>基板の場合、基板の上にスパッタ法で形成したRuO<sub>2</sub>下部電極の上に、ZrとTiの濃度比がZr/Ti=75/25のゾル液をスピコートで塗布し過熱乾燥させて前駆体膜を形成し、さらにその上にZrとTiの濃度比がZr/Ti=52/48のゾル液を用いて数層の前駆体膜を形成し、その後900℃で高温焼成することで、柱状構造で(001)結晶配向のPZT系圧電体酸化物薄膜がクラックの発生なしに合成される。

## 【0009】

しかし、上記のいずれの方法においても、高価なMgO単結晶基板を用いない方法としては優れているものの、ゾル・ゲル法により圧電体薄膜を形成するため、MgO単結晶基板上に圧電体薄膜を形成する場合のように、膜形成時において結晶配向した結晶性良好な膜を得ることは困難である。このため、先ず非晶質の圧電体薄膜を形成し、この圧電体薄膜を含む積層膜を基板ごと熱処理することで、結晶軸が相応しい方向に優先配向するようにしている。

## 【0010】

また、ゾル・ゲル法では、圧電素子を量産すると、有機物を取り除く脱脂工程において、非晶質の圧電体前駆体薄膜に体積変化によるクラックが生じ易く、さらに、非晶質の圧電体前駆体薄膜を高温加熱して結晶化させる工程においても、結晶変化によりクラックや下部電極との膜剥離が生じ易い。

## 【0011】

さらに、ゾル・ゲル法においては、一回の工程(前駆体溶液の塗布及びその後の熱処理)において形成されるPZT膜の膜厚が100nm程度であるため、圧電素子に必要な1μm以上の膜厚を得るためには、上記工程を10回以上繰り返し行う必要があり、歩留まりが低くなってしまうという問題がある。

## 【0012】

そこで、ゾル・ゲル法におけるこれらの課題を解決する方法として、特許文献6や特許

文献7には、下部電極にチタンや酸化チタンを添加することが有効であることが示されている。特に、特許文献7では、スパッタ法を用いた場合でも、(100)面配向のPZT膜が得られることが示されている。但し、下部電極上に直接ペロブスカイト型PZT膜が得られるのではなくて、最初に200℃以下の低温でアモルファス又はパイロクロア型結晶構造のPZT膜を形成し、その後、酸素雰囲気中における500～700℃の高温で熱処理することにより結晶化させており、ゾル・ゲル法と同様に、高温加熱して結晶化させる工程での結晶変化によりクラックや下部電極との剥離が生じ易いといった欠点がある。また、上記ゾル・ゲル法やスパッタ法により形成したPZT膜の(001)面配向度又は(100)面配向度は、いずれの方法においても85%以下である。

#### 【0013】

一方、上記特許文献3では、非晶質薄膜を一旦形成し、熱処理等の後処理によって結晶性薄膜に変化させて合成する方法であるゾル・ゲル法(MOD法も含む)以外の方法、つまり熱処理による結晶化工程なしに直接結晶性薄膜を形成する成膜法、例えばスパッタ法、レーザーアブレーション法又はCVD法により、極薄のチタン層を表面に形成したIr下地電極上へのPZT配向制御を試みているが、ゾル・ゲル法以外では配向膜は得られなかったとしている。その理由は、ゾル・ゲル法では、下部電極側から上部電極側にかけて徐々にPZT膜の結晶化が進行するのに対し、CVD法やスパッタ法等では、PZT膜の結晶化がランダムに進行して、結晶化に規則性がないことが配向制御を困難にしているからであるとしている。

#### 【0014】

更に、ポストアニールを必要としない方式として、特願2002-363256には、スパッタ法で合成される方法であって、下地の電極として、チタン(Ti)を含む白金(Pt)やイリジウム(Ir)などの貴金属合金の電極薄膜をスパッタ形成し、さらにその上に、ペロブスカイト型結晶構造の酸化物であるチタン酸ランタン鉛(PLT)などのZrを組成に含まない酸化物であって(001)面に結晶配向した薄膜を初期層としてスパッタ法で形成し、それを下地にスパッタ法でPZTを形成することで、(001)面に結晶配向したPZT薄膜を得る方法が示されている。更に、特願2002-180273によれば、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、銅(Cu)を含む貴金属合金の電極薄膜を用いると、その上に直接(001)結晶配向したPZT膜が得られている。この様にして、圧電定数の大きな結晶方位である(001)面に結晶配向させたPZT膜を形成することによって、高圧電特性の圧電薄膜が作製される。

【特許文献1】特開平10-209517号公報

【特許文献2】特許第3021930号公報

【特許文献3】特開2001-88294号公報

【特許文献4】特開平11-191646号公報

【特許文献5】特開2000-208828(第3-4頁)

【特許文献6】特開2000-252544号公報

【特許文献7】特開平10-81016号公報

【非特許文献1】「ジャーナルオブアプライドフィジックス(Journal of Applied Physics)」, 米国, アメリカ物理学会, 1989年2月15日, 第65巻, 第4号, p.1666-1670

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0015】

このようにして得られる圧電薄膜は、基板表面に対して垂直方向に(001)面に優先配向するために、正方晶ペロブスカイト構造の場合、分極方向と同一となり、高い圧電定数を示す。そのため、低い印加電圧で大きな変位を発生できるので、様々な分野で用いられるアクチュエータとして期待できるものである。しかしながら、成膜時の基板に、圧電体薄膜よりも膨張係数の小さい、例えばシリコン単結晶基板を用いると、圧電体薄膜には基板から引っ張り方向の応力を受けるために、結晶軸の長い(001)面、即ち分極軸が

基板表面と平行に向くことになる。この状態で膜厚方向に電圧を加えると、分極軸が $90^\circ$ 回転しようとするため、低い電圧では所望の圧電特性は得られず、電圧が高くなるに従って分極が基板に垂直方向を向き、高い圧電特性となる。即ち、圧電特性が大きな電圧依存性を持つことになる。また、分極が $90^\circ$ 回転する時に、結晶に大きな歪みが発生するため、基板との間で膜の剥離が発生するという課題があり、高変位の圧電アクチュエータとして耐久性が低いという欠点があった。

#### 【0016】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その目的にするところは、圧電特性の印加電圧依存性が小さく、また大きいアクチュエータ変位を得るために高電圧で駆動しても膜の剥離が発生しない、高い耐久性を示す高信頼性の圧電体素子、この圧電体素子を用いたインクジェットヘッド、インクジェット式記録装置及び角速度センサ、並びにこれらの製造方法を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0017】

上記の目的を達成するために、この発明では、貴金属からなる電極膜の上に、配向制御膜を形成し、この配向制御膜上に、2層構成の圧電体積層膜を形成した。このとき、まず(111)面に優先配向した配向制御膜を形成し、その上に2層構造の圧電体積層膜を形成することにより、高い(111)面配向度を有する圧電体積層膜を形成した。

#### 【0018】

具体的には、第1の発明では、第1の電極膜と、該第1の電極膜上に設けられた配向制御膜と、該配向制御膜上に設けられた第1の圧電体薄膜と該第1の圧電体薄膜上に設けられた第2の圧電体薄膜とからなる圧電体積層膜と、該圧電体積層膜上に設けられた第2の電極膜とを備えた圧電体素子を対象とする。

#### 【0019】

そして、上記配向制御膜は、立方晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記第1及び第2の圧電体薄膜は、互いが連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径よりも大きく、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が、20以上60以下である。

#### 【0020】

上記の構成により、第1の電極膜上に、立方晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物の配向制御膜を設けることにより、その上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる圧電体積層膜を、同じ(111)面に優先配向させることができる。これにより、圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる。すなわち、この圧電体素子は、その圧電体積層膜の膜表面に対して垂直な方向に電界を印加して用いられるため、特に菱面体晶系ペロブスカイト型PZT膜においては、(111)面配向により、電界方向が $\langle 111 \rangle$ 分極軸方向と平行になって大きな圧電特性が得られる。また、電界印加による分極の回転が起きないため、圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる。一方、正方晶系ペロブスカイト型PZT膜においては、分極軸が $\langle 001 \rangle$ 方向であるため、(111)面配向により、電界方向と分極軸方向との間に約 $54^\circ$ の角度が生じるものの、(111)面配向性を向上させることにより、電界印加に対して分極は常に一定の角度を保つことができるため、この場合も電界印加による分極の回転が起きず、これにより、圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる(例えば、無配向のPZT膜の場合には分極はいろいろな方向を向いているため、電界を印加すると、電界と平行方向に分極軸を向けようとし、圧電特性が電圧依存性を有してばらつきが大きくなったり、経時変化が生じて信頼性に問題が生じたりする)。

#### 【0021】

更に、圧電体積層膜の第1及び第2の圧電体薄膜を、互いが連続してに繋がった柱状粒子の集合体とし、第2の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が、第1の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径よりも大きく、かつ、第2の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径に対する圧電体積層膜の厚みの比が20以上60以下である構造とすることにより、圧電体材料の性能指数である圧電定数が非常に大きい薄膜が得られるとともに、大きいアクチュエータ変位を得るために高電圧で駆動した時に、膜の剥離の発生を防止することができる。

【0022】

また、高価なMgO単結晶基板を用いなくても、良好な配向性を有する圧電体層が容易に得られるので、安価なガラス基板、金属基板、セラミックス基板、Si基板等を用いることにより、製造コストを低減することができる。

【0023】

さらに、圧電体層の膜厚が1 $\mu$ m以上であっても、ゾル・ゲル法のように同じ工程を何回も繰り返す必要がなく、圧電体層をスパッタ法等により容易に形成することができ、歩留まりの低下を抑制することができる。

【0024】

第2の発明では、第1の発明において、上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が40nm以上70nm以下であり、その長さが5nm以上100nm以下であるものとする。

【0025】

また、第3の発明では、第1の発明において、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が60nm以上200nm以下であり、その長さが2500nm以上5000nm以下であるものとする。

【0026】

これら第2又は3の発明により、高い圧電特性を有する圧電体積層膜を形成するとともに、大きいアクチュエータ変位を得るために高電圧で駆動した時に、膜の剥離の発生を防止することができる。

【0027】

第4の発明では、第1～3のいずれか1つの発明において、上記第1及び第2の圧電体薄膜はペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、上記第1の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が50%以上80%以下であり、上記第2の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が95%以上100%以下であるものとする。

【0028】

このことにより、高い圧電特性を有する圧電体積層膜を形成するとともに、圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる。

【0029】

第5の発明では、第1～4のいずれか1つの発明において、上記圧電体積層膜の化学組成比が[Pb]:[Zr]:[Ti]=(1+a):b:(1-b)で表され、上記第1及び第2の圧電体薄膜のb値が0.40以上0.60以下の同じ値であり、上記第1の圧電体薄膜のPb含有量が上記第2の圧電体薄膜のPb含有量よりも多く、上記第1の圧電体薄膜のa値が0.05以上0.15以下であり、上記第2の圧電体薄膜のa値が0以上0.10以下であるものとする。

【0030】

このようなチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)を圧電体積層膜に用いれば、ジルコニウムの含有量を40モル%以上60モル%以下とすることによって、圧電特性の高い膜が形成することができ、また鉛の含有量を化学量論組成と比較して0を越え15モル%以下過剰とすることで、圧電体積層膜の結晶性を向上させて圧電定数を大きくし、さらに過剰鉛の含有量を15モル%以下とすることで、耐電圧を向上させることができ、高性能の圧電体素子が得られる。

【0031】

第6の発明では、第1～5のいずれか1つの発明において、上記配向制御膜はペロブス

カイト型のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、上記配向制御膜の(111)結晶配向率が50%以上であるものとする。

【0032】

また、第7の発明では、第1～6のいずれか1つの発明において、上記配向制御膜の化学組成比が $[Pb] : [La] : [Zr] : [Ti] = a \times (1 - c) : c : b : (1 - b)$ で表され、a値が1.0以上1.20以下であり、b値が0以上0.20以下の値であり、c値が0を越え0.30以下であるものとする。

【0033】

このようなチタン酸ランタンジルコン酸鉛(PLZT; ジルコニウムの含有量が0である場合のチタン酸ランタン鉛(PLT)を含む)を配向制御膜に用いれば、配向制御膜が(111)面により一層配向し易くなり、延いては圧電体積層膜の配向性を向上させることができる。しかも、このようにジルコニウムの含有量を20モル%以下とすると、結晶成長初期にZr酸化物からなる結晶性が低い層が形成され難く、また鉛の含有量を化学量論組成と比較して0を越え20モル%以下過剰とすることで、配向制御膜の結晶性の低下を確実に抑制することができ、このことでその上に形成する圧電体積層膜の結晶性を向上させることができる。よって、圧電体積層膜の結晶性や配向性を確実に向上させることができる。よって、圧電体素子の圧電特性をより一層向上させることができる。

【0034】

また、第8の発明では、第1～7のいずれか1つの発明において、上記配向制御膜はチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下であるとする。

【0035】

また、第9の発明では、第1～8のいずれか1つの発明において、上記圧電体積層膜はチタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下である圧電体素子。

【0036】

こうすることにより、配向制御及び圧電体積層膜の結晶性を向上させ、圧電体素子の圧電特性をより一層向上させることができる。

【0037】

第10の発明では、第1～9のいずれか1つの発明において、上記第1の電極膜はPt、Ir、Pd若しくはRuからなる貴金属又は該貴金属を含む合金によって構成されており、平均断面径が20nm以上30nm以下の柱状粒子の集合体であるものとする。

【0038】

このことにより、圧電体素子の各膜をスパッタ法等に形成する際の温度に十分に耐えられるとともに、断面径を制御することにより基板との密着性を向上させることができ、圧電体素子の製造時における膜剥離を確実に防止することができる。

【0039】

第11の発明は、第1の電極膜、配向制御膜、第1の圧電体薄膜、第2の圧電体薄膜及び第2の電極膜が順に積層されてなる圧電体素子と、該圧電体素子の上記第2の電極膜側の面に設けられた振動層と、上記圧電体素子の該振動層とは反対側の面に接合され、かつ、インクを収容する圧力室が形成された圧力室部材とを備え、上記第1及び第2の圧電体薄膜が圧電体積層膜を構成し、該圧電体積層膜の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるインクジェットヘッドの発明である。

【0040】

そして、この発明では、上記配向制御膜は、立方晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記第1及び第2の圧電体薄膜は、互いが連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径よりも大きく、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が20以上60

以下である構造を有しているものとする。

【0041】

この発明により、基板上に、第1の電極膜、配向制御膜、圧電体積層膜、第2の電極膜及び振動層をスパッタ法等により順次形成して、この振動層に圧力室部材を接合した後に上記基板を除去するようにすれば、第1の発明と同様の構成の圧電体素子を備えたインクジェットヘッドが得られ、その圧電体素子の第2の圧電体薄膜の(111)面配向度を95%以上にすることができる。よって、インク吐出性能のばらつきが少なくて耐久性に優れたインクジェットヘッドが得られる。

【0042】

第12の発明では、第1の電極膜、配向制御膜、第1の圧電体薄膜、第2の圧電体薄膜及び第2の電極膜が順に積層されてなる圧電体素子と、該圧電体素子の上記第1の電極膜側の面に設けられた振動層と、上記圧電体素子の該振動層とは反対側の面に接合され、かつ、インクを収容する圧力室が形成された圧力室部材とを備え、上記第1及び第2の圧電体薄膜が圧電体積層膜を構成し、該圧電体積層膜の圧電効果により上記振動層を層厚方向に変位させて上記圧力室内のインクを吐出させるインクジェットヘッドを対象とする。

【0043】

そして、上記配向制御膜は、立方晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記第1及び第2の圧電体薄膜は、互いが連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径よりも大きく、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が20以上60以下である構造を有しているものとする。

【0044】

このことにより、圧力室部材を基板として、その上に、振動層、第1の電極膜、配向制御膜、圧電体積層膜及び第2の電極膜をスパッタ法等により順次形成するようにすれば、第11の発明と同様の作用効果を有するインクジェットヘッドが得られる。

【0045】

第13の発明は、インクジェット式記録装置の発明であり、この発明では、第11又は12の発明に係るインクジェットヘッドと、上記インクジェットヘッドと記録媒体とを相対移動させる相対移動手段とを備え、上記相対移動手段により上記インクジェットヘッドと記録媒体とを相対移動させているときに、上記圧力室内のインクを該圧力室に連通するノズル孔から上記記録媒体に吐出させて記録を行うものとする。

【0046】

この発明により、印字性能及び耐久性が極めて良好な記録装置が容易に得られる。

【0047】

第14の発明は、固定部と該固定部から所定方向に延びる少なくとも一対の振動部とを有する基板を備え、該基板の少なくとも各振動部上に、第1の電極膜、配向制御膜、第1の圧電体薄膜、第2の圧電体薄膜及び第2の電極膜が順に積層され、該各振動部上における第2の電極膜が、該振動部を幅方向に振動させるための少なくとも1つの駆動電極と上記振動部の厚み方向の変形を検出するための少なくとも1つの検出電極とにパターン化され、上記第1及び第2の圧電体薄膜が圧電体積層膜を構成する角速度センサの発明である。

【0048】

そして、上記配向制御膜は、立方晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記圧電体積層膜は、菱面体晶系又は正方晶系の(111)面に優先配向したペロブスカイト型酸化物からなり、上記第1及び第2の圧電体薄膜は、互いが連続して繋がった柱状粒子の集合体であり、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径よりも大きく、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径に対する上記圧電体積層膜の厚みの比が20以上60以下である構造

を有しているものとする。

【0049】

この発明により、第2の電極膜の駆動電極と第1の電極膜との間に電圧を印加することで、基板の各振動部を振動部の幅方向に振動させ、この振動時にコリオリ力によって振動部が厚み方向に変形すると、第2の電極膜の検出電極と第1の電極膜との間に電圧が発生し、この電圧の大きさ（コリオリ力）から角速度を検出することができる。そして、このように角速度を検出する部分（振動部）が、第1の発明と同様の構成の圧電体素子で構成されているので、従来の水晶を用いた角速度センサよりも圧電定数を40倍程度に大きくすることができ、かなり小型化することができる。また、工業的に量産しても、特性の再現性が良好で、ばらつきが少なく、耐電圧及び信頼性の良好な角速度センサが得られる。

【0050】

第15の発明では、第14の発明において、上記第1の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が40nm以上70nm以下であり、その長さが5nm以上100nm以下であるものとする。

【0051】

また、第16の発明では、第14の発明において、上記第2の圧電体薄膜の柱状粒子の断面径が60nm以上200nm以下であり、その長さが2500nm以上5000nm以下であるものとする。

【0052】

これら第15又は16の発明により、高い圧電特性を有する圧電体積層膜を形成することができ、センサの感度を向上すると共に、小型化することができる。

【0053】

第17の発明では、第14～16のいずれか1つの発明において、上記第1及び第2の圧電体薄膜はペロブスカイト型のチタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、上記第1の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が50%以上80%以下であり、上記第2の圧電体薄膜の(111)結晶配向率が95%以上100%以下であるものとする。

【0054】

このことにより、高い圧電特性を有する圧電体積層膜を形成するとともに、圧電特性のばらつきを低く抑えることができるとともに、信頼性を向上させることができる。

【0055】

第18の発明では、第14～17のいずれか1つの発明において、上記圧電体積層膜の化学組成比が $[Pb] : [Zr] : [Ti] = (1+a) : b : (1-b)$ で表され、上記第1及び第2の圧電体薄膜のb値が0.40以上0.60以下の同じ値であり、上記第1の圧電体薄膜のPb含有量が上記第2の圧電体薄膜のPb含有量よりも多く、上記第1の圧電体薄膜のa値が0.05以上0.15以下であり、上記第2の圧電体薄膜のa値が0以上0.10以下であるものとする。

【0056】

このようなチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)を圧電体積層膜に用いれば、ジルコニウムの含有量を40モル%以上60モル%以下とすることによって、圧電特性の高い膜が形成することができ、また鉛の含有量を化学量論組成と比較して0を越え15モル%以下過剰とすることで、圧電体積層膜の結晶性を向上させて圧電定数を大きくし、さらに過剰鉛の含有量を15モル%以下とすることで、耐電圧を向上させることができ、高性能の圧電体素子が得られる。

【0057】

第19の発明では、第14～18のいずれか1つの発明において、上記配向制御膜はペロブスカイト型のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛を主成分とする酸化物からなり、上記配向制御膜の(111)結晶配向率が50%以上であるものとする。

【0058】

また、第20の発明では、第14～19のいずれか1つの発明において、上記配向制御膜の化学組成比が $[Pb] : [La] : [Zr] : [Ti] = a \times (1-c) : c : b :$

1-b)で表され、a値が1.0以上1.20以下であり、b値が0以上0.20以下であり、c値が0を越え0.30以下であるものとする。

【0059】

このようなチタン酸ランタンジルコン酸鉛 (PLZT; ジルコニウムの含有量が0である場合のチタン酸ランタン鉛 (PLT) を含む) を配向制御膜に用いることにより、第6及び7の発明と同様の作用効果が得られる。

【0060】

また、第21の発明では、第14～20のいずれか1つの発明において、上記配向制御膜はチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下であるものとする。

【0061】

また、第22の発明では、第14～21のいずれか1つの発明において、上記圧電体積層膜はチタン酸ジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなり、その添加量が0を越え10モル%以下であるものとする。

【0062】

こうすることにより、配向制御及び圧電体積層膜の結晶性を向上させ、圧電体素子の圧電特性をより一層向上させることができる。

【0063】

第23の発明では、第14～22のいずれか1つの発明において、上記第1の電極膜はPt、Ir、Pd若しくはRuからなる貴金属又は該貴金属を含む合金によって構成されていて、平均断面径が20nm以上30nm以下の柱状粒子の集合体であるものとする。

【0064】

このことにより、圧電体素子の各膜をスパッタ法等に形成する際の温度に十分に耐えられるとともに、断面径を制御することにより基板との密着性を向上させることができ、圧電体素子の製造時における膜剥離を確実に防止することができる。

【0065】

第24の発明は、基板上に第1の電極膜をスパッタ法により形成する工程と、上記第1の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御膜をスパッタ法により形成する工程と、上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法により連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程とを備えた圧電体素子の製造方法の発明である。

【0066】

そして、この発明では、上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を(111)面に優先配向させる工程を含み、上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むものとする。

【0067】

この発明により、第1の発明と同様の作用効果を有する圧電体素子を容易に製造することができる。

【0068】

第25の発明は、第1の電極膜と配向制御膜と圧電体積層膜と第2の電極膜とが順に積層されてなる圧電体素子を備え、該圧電体素子の圧電体積層膜の圧電効果により振動層を層厚方向に変位させて圧力室内のインクを吐出させるインクジェットヘッドの製造方法の発明である。

【0069】

そして、この発明では、基板上に第1の電極膜をスパッタ法により形成する工程と、上記第1の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御膜をスパッタ法により形成する工程と、上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法により連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程



と、上記第2の電極膜上に振動層を形成する工程と、上記振動層の第2の電極膜とは反対側の面に、圧力室を形成するための圧力室部材を接合する工程と、上記接合工程後に、上記基板を除去する工程とを備え、上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を(111)面に優先配向させる工程を含み、上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むものとする。

【0070】

このことにより、第11の発明と同様の作用効果を有するインクジェットヘッドを容易に製造することができる。

【0071】

第26の発明では、第1の電極膜と配向制御膜と圧電体積層膜と第2の電極膜とが順に積層されてなる圧電体素子を備え、該圧電体素子の圧電体積層膜の圧電効果により振動層を層厚方向に変位させて圧力室内のインクを吐出させるインクジェットヘッドの製造方法の発明である。

【0072】

そして、この発明では、圧力室が形成される圧力室基板上に振動層を形成する工程と、上記振動層上に第1の電極膜をスパッタ法により形成する工程と、上記第1の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御膜をスパッタ法により形成する工程と、上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法により連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、上記圧力室基板上に圧力室を形成する工程とを備え、上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を(111)面に優先配向させる工程を含み、上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むものとする。

【0073】

このことにより、第12の発明と同様の作用効果を有するインクジェットヘッドを容易に製造することができる。

【0074】

第27の発明では、固定部と該固定部から所定方向に延びる少なくとも一対の振動部とを有する基板を備え、該基板の少なくとも各振動部上に、第1の電極膜、配向制御膜、第1の圧電体薄膜、第2の圧電体薄膜及び第2の電極膜が順に積層され、該各振動部上における第2の電極膜が、該振動部を幅方向に振動させるための少なくとも1つの駆動電極と上記振動部の厚み方向の変形を検出するための少なくとも1つの検出電極とにパターン化され、上記第1及び第2の圧電体薄膜が圧電体積層膜を構成する角速度センサの製造方法の発明である。

【0075】

そして、この発明では、基板上に第1の電極膜をスパッタ法により形成する工程と、上記第1の電極膜上に立方晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる配向制御膜をスパッタ法により形成する工程と、上記配向制御膜上に菱面体晶系又は正方晶系のペロブスカイト型酸化物からなる第1及び第2の圧電体薄膜をスパッタ法により連続して形成して圧電体積層膜を形成する工程と、上記圧電体積層膜上に第2の電極膜を形成する工程と、上記第2の電極膜をパターンニングして駆動電極及び検出電極を形成する工程と、上記圧電体積層膜、上記配向制御膜及び上記第1の電極膜をパターンニングする工程と、上記基板をパターンニングして固定部及び振動部を形成する工程とを備え、上記配向制御膜を形成する工程は、該配向制御膜を(111)面に優先配向させる工程を含み、上記圧電体積層膜を形成する工程は、上記配向制御膜により該圧電体積層膜を(111)面に優先配向させる工程を含むものとする。

【0076】

このことにより、第14の発明と同様の作用効果を有する角速度センサを容易に製造することができる。

【発明の効果】

## 【0077】

本発明の圧電体素子によれば、圧電変位が大きく、かつ、高い耐久性を確保することができる。

## 【0078】

また、この発明の製造方法によれば、大きな圧電変位特性と高い耐久性を持つ圧電体素子を容易に量産することができる。

## 【0079】

その結果、工業的に量産しても、圧電特性の再現性、ばらつき、耐電圧及び信頼性の良好な圧電体素子が得られ、この圧電体素子を用いる本発明のインクジェットヘッド及びインクジェット式記録装置においても、インク吐出性能のばらつきが少なく、耐久性に優れたものとすることができる。

## 【0080】

また、本発明の加速度センサにおいても、角速度を検出する部分（振動部）が、上記と同様の構成の圧電体素子で構成されているので、小型で寸法精度が高く、しかも、工業的に量産しても、特性の再現性が良好で、ばらつきが少なく、耐電圧及び信頼性の良好な角速度センサが得られる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0081】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

## 【0082】

## （実施の形態1）

図1は本発明の実施の形態1における圧電体素子を示す斜視図である。図1に示すように、本実施の形態の圧電体素子20は、長さが15.0mm、厚さが0.40mm、幅が3.0mmの短冊平板形状の基板1と、その上に配置された積層体11とを含んでいる。この基板1は、圧電効果によって伸縮する積層体11を阻害する効果を持つ振動板の役割を有している。圧電体素子20の幅は3.0mmである。圧電体素子20は、幅が3.0mm、長さが3.0mmの一端部（図1では左端部）がエポキシ系接着剤8によって厚みが1.0mmのステンレス支持基板7（幅3.0mm、奥行10.0mm）に固定され、これにより、片持ち梁が構成されている。

## 【0083】

圧電体素子20の基板1の片側表面全面には、第1の電極膜2が設けられている。さらに、第1の電極膜2における幅が3.0mm、長さが3.0mmの一端部以外の残りの部分の全面の上（つまり、第1の電極膜2における幅が3.0mm、長さが12.0mmの部分）に、（111）優先結晶配向のペロプスカイト型結晶構造のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛（PLZT）系酸化物薄膜からなる配向制御膜3が設けられている。更に、この配向制御膜3の上の全面に、その配向制御膜3と同じ大きさで、かつ、（111）優先結晶配向のペロプスカイト型結晶構造のジルコン酸チタン酸鉛（PZT）系酸化物薄膜からなる圧電体積層膜10が設けられている。この圧電体積層膜10は、第1の圧電体薄膜4と、その第1の圧電体薄膜4の上に設けられた第2の圧電体薄膜5とから構成されている。圧電体積層膜10の上に膜厚250nmの第2の電極膜6が配置されている。第1の電極膜2及び第2の電極膜6にはそれぞれリード線9a、9bが接続されている。なお、図1に示すように、積層体11は、第1の電極膜2と配向制御膜3と圧電体積層膜10と第2の電極膜6とから構成されている。

## 【0084】

そして、リード線9a、9bを介して圧電体素子20の第1の電極膜2と第2の電極膜6との間に電圧を印加すると、圧電体積層膜10は図1のx方向に伸びる。圧電体積層膜10の伸びの変化量 $\Delta L$ （m）は、印加電圧をE（V）、圧電体積層膜10の厚さをt（m）、同膜10の長さをL（m）、同膜10の圧電定数を $d_{31}$ （p m/V）としたときに、下記の式によって求められる。

$$\Delta L = d_{31} \times L \times E / t$$

## 【0085】

ここで、第2の電極膜6と接合している、圧電体積層膜10の上部はx方向へ伸びるが、振動板として機能する基板1と接合している第1の電極膜2と接合している、圧電体積層膜10の下部は、厚い基板1によってその伸び変位が抑制される。その結果、圧電体素子20におけるステンレス支持基板7に固定された一端部と反対側の他端部（図1では右端部）の先端が、図1のz軸の-z方向（図1では下側）に変位する。従って、電圧の印加と除去を一定周波数で繰り返すと、圧電体素子20の先端が所定の変位幅でz軸方向に上下運動する。そして、印加電圧と、圧電体素子20の先端の変位幅の大きさとの関係を測定することにより、圧電体素子20の変位特性を評価することができる。

## 【0086】

次に、圧電体素子20の製造方法について、図2を参照しながら説明する。図2は本発明に係る実施の形態1の圧電体素子の製造方法を示す工程図である。

## 【0087】

まず、図2(a)に示すように、20mm角で、かつ、厚みが0.30mmの基板101の上に、幅が5.0mm、長さが18.0mmの長方形の開口が形成されたステンレス製マスク（厚み0.2mm）を用いて、後述するRFマグネトロンスパッタ法によって、第1の電極膜102を形成した（図2(a)）。

## 【0088】

次いで、幅が5.0mm、長さが12.0mmの長方形の開口が形成されたステンレス製マスク（厚み0.2mm）を用いて、第1の電極膜102の表面上に、RFマグネトロンスパッタ法によって、(111)優先結晶配向のペロブスカイト型結晶構造のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛（PLZT）系酸化物薄膜からなる配向制御膜103を正確に形成した。

## 【0089】

さらに、幅が5.0mm、長さが12.0mmの長方形の開口が形成されたステンレス製マスク（厚み0.2mm）を用いて、配向制御膜103の表面上に、RFマグネトロンスパッタ法によって、(111)優先結晶配向のペロブスカイト型結晶構造のジルコン酸チタン酸鉛（PZT）系酸化物薄膜からなる圧電体積層膜110を正確に形成した。この圧電体積層膜110は、ジルコン酸チタン酸鉛（PZT）系酸化物の焼結体ターゲットを用いて、第1の圧電体薄膜104を形成し、それから、同じターゲットを用いて、成膜条件だけを変えて、第1の圧電体薄膜104の表面上に、同じRFマグネトロンスパッタ法によって、第2の圧電体薄膜105を連続して形成することにより作製した。このように作製した圧電体積層膜は、図3に模式図として示す断面構造を持つものである。

## 【0090】

次いで、前述と同じ形状のステンレス製マスクを用いて、前述と同様にして、圧電体積層膜110の表面上に、RFスパッタ法によって厚みが250nmの第2の電極膜106を正確に形成した。これにより、図2(b)に示すような、基板101に圧電体積層膜110を含む積層体111が設けられた構造体121が得られた。

## 【0091】

次いで、図2(c)に示すように、幅が3.0mm、長さが15.0mmの短冊形状になり、かつ、第1の電極膜における幅が3.0mm、長さが3.0mmの正方形の一端部（左端部）がむき出しになるように、この構造体121をダイシングソーで正確に切断した。その結果、図1に示す基板1と第1の電極膜2と配向制御膜3と第1の圧電体薄膜4と第2の圧電体薄膜5と第2の電極膜6とから構成された圧電体素子構造体部品22が得られた。続いて、図2(d)のように、基板1の一端部（左端部）を、エポキシ系接着剤8を用いて、ステンレス支持基板7と接合した。

## 【0092】

次いで、図2(e)に示すように、第1の電極膜2の一端部（左端部）に導電性接着剤（銀ペースト）を用いて0.1mmの金製のリード線9aを接続し、第2の電極膜6の一端部（左端部）にワイヤボンディングで同様のリード線9bを接続して、図1に示す圧電

体素子 20 を作製した。

【0093】

本発明のより具体的な実施の形態について、以下に説明する。

【0094】

(実施例 1)

上記実施の形態 1 において、基板 1 としてシリコン基板を用いた。また、第 1 の電極膜として、厚さ 100 nm のイリジウム (Ir) 薄膜を用いた。このイリジウム薄膜は、3 元 RF マグネトロンスパッタ装置で、シリコン基板を予め 400 °C の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス (ガス体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 15 : 1) を用いて、トータルガス圧力を 0.25 Pa に保持して、3 元スパッタ装置の第 1 ターゲットとしてイリジウムターゲット (4 インチ径) を用いて、200 W の高周波電力を印加して 960 秒間スパッタリングすることによって膜形成した。

【0095】

次に、配向制御膜 3 として、膜厚 40 nm の (111) 優先配向のチタン酸ランタン酸鉛 (PLT) 薄膜を用いた。この PLT 薄膜は、電極膜を形成したのと同じ 3 元 RF マグネトロンスパッタ装置で、電極膜が形成されたシリコン基板を予め 550 °C の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス (ガス体積比 Ar : O<sub>2</sub> = 25 : 1) を用いて、トータルガス圧力を 0.5 Pa に保持して、約 20 モル % PbO を過剰に加えて調合した化学量論組成のチタン酸ランタン酸鉛 (PLT) の 4 インチ径の焼結体ターゲット (組成モル比 Pb : La : Ti = 1.10 : 0.10 : 1.0) を 3 元スパッタ装置の第 2 ターゲットとして用いて、250 W の高周波電力を印加して 3000 秒間スパッタリングすることによって膜形成した (第 3 ターゲットは使用せず)。

【0096】

更に、圧電体積層膜 10 は全体の膜厚を 3550 nm とし、厚さ 50 nm の (111) 優先配向のジルコン酸チタン酸鉛 (PZT) 薄膜からなる第 1 の圧電体薄膜 4 と厚さ 3500 nm の (111) 配向の PZT 薄膜からなる第 2 の圧電体薄膜 5 とによって構成した。

【0097】

実施の形態 1 に示した図 2 (b) において、第 1 の圧電体薄膜 104 及び第 2 の圧電体薄膜 105 を、RF マグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。そして、ターゲットとして、約 20 モル % PbO を過剰に加えて調合した化学量論組成のチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT) の 6 インチ径の焼結体ターゲット (組成モル比 Pb : Zr : Ti = 1.20 : 0.53 : 0.47) を用いた。成膜条件は以下に示すとおりである。すなわち、まずはじめに、上記の PZT のターゲットを取り付けた成膜室の中で、厚さ 100 nm のイリジウム薄膜からなる第 1 の電極膜 102 と厚さ 40 nm の PLT からなる配向制御膜 103 とが形成されたシリコン基板 101 を、予め 580 °C の温度に加熱保持し、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を 0.2 Pa にし、その混合比をアルゴン : 酸素 = 38 : 2 にし、その流量を毎分 40 ml にし、プラズマ発生電力を 3 kW にし、50 秒間第 1 の圧電体薄膜 104 を成膜した。その後、成膜を停止し、直ちにスパッタガスの混合比のみをアルゴン : 酸素 = 79 : 1 に変え、その他の条件は変えずに、2900 秒間第 2 の圧電体薄膜 105 を成膜した。そしてその上に、白金 (Pt) からなる第 2 の電極膜 106 を RF スパッタ法により成膜した。

【0098】

なお、図 2 (b) に示す配向制御膜 103 及び第 1 の圧電体薄膜 104 の膜厚、(111) 配向性、組成及び断面構造を正確に求めるために、配向制御膜 103 及び第 1 の圧電体薄膜 104 を形成した後に成膜を打ち切った積層膜も同時に作製した。この試料について、その表面に対して走査型電子顕微鏡による観察と X 線回折による解析と X 線マイクロアナライザーによる組成分析とを行った後、その試料を破壊し、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。

【0099】

また、図 2 (b) に示す第 2 の圧電体薄膜 105 の膜厚、(111) 配向性、組成及び断面構造を正確に求めるために、第 2 の圧電体薄膜 105 を形成した後に成膜を打ち切った積層膜も同時に作製した。この試料についても、上記と同様に、その表面に対して走査型電子顕微鏡観察と X 線回折による解析と X 線マイクロアナライザーによる組成分析とを行った後、その試料を破壊し、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。

#### 【0100】

さらに、図 2 (b) に示す構造体 121 を試料として用いて、オージェ分析により、圧電体積層膜の表面から深さ方向への組成分析を行った。また、シリコン基板上に作製し、かつ、電極膜で挟まれた圧電体積層膜の破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。その走査型電子顕微鏡像を図 4 に示す。図 4 (a) はその圧電体積層膜の破断面を拡大して示す電子顕微鏡写真を示し、図 4 (b) は図 4 (a) の部分拡大図を示す。

#### 【0101】

各分析と観察の結果、イリジウム電極は平均粒子径（断面径，直径）が 20 nm の柱状粒子の集合体であった。また、シリコン基板上のイリジウム薄膜表面に形成された、配向制御膜と第 1 の圧電体薄膜と第 2 の圧電体薄膜とは、互いが連続して繋がった柱状構造の粒子の集合体として存在していた。配向制御膜は膜厚 40 nm であった。第 1 の圧電体薄膜は膜厚 50 nm であって、柱状構造の平均粒子径（断面径，直径）が 40 nm であった。第 2 の圧電体薄膜は膜厚 3500 nm であって、柱状構造の平均粒子径（断面径，直径）が 160 nm であった。第 2 の圧電体薄膜の柱状粒子の平均粒子径（断面径，直径）に対する圧電体積層膜の柱状粒子の長さ（圧電体積層膜の厚み）の比は、22.2 であった。

#### 【0102】

X 線回折法によって解析した結果、配向制御膜、第 1 の圧電体薄膜及び第 2 の圧電体薄膜は全てペロブスカイト型結晶構造であった。配向制御膜の形成面の (111) 結晶配向性は 50% であった。第 1 の圧電体薄膜の形成面の (111) 結晶配向性は 70% であった。第 2 の圧電体薄膜の形成面の (111) 結晶配向率は 98% であった。ここで、X 線回折法による回折パターンの各結晶面の反射強度から求めた PLT 系配向制御膜及び PZT 系圧電体薄膜の (111) 結晶配向率は、格子間距離 4.2 オングストロームから 1.5 オングストロームの X 線回折範囲において薄膜に帰属する全ピーク強度の合計に対する (111) ピーク強度の百分率と定義した。つまり、結晶配向率は、PLT、PLZT、PZT 薄膜の X 線回折パターンの (001)、(100)、(010)、(110)、(011)、(101)、(111) などの各結晶面のピーク強度の合計に対する (111) に属するピーク強度の割合の百分率である。

#### 【0103】

また、X 線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、配向制御膜の組成は、Pb:La:Ti=1.05:0.10:0.98 であり、第 1 の圧電体薄膜の組成及び第 2 の圧電体薄膜の組成はそれぞれ、Pb:Zr:Ti=1.15:0.53:0.47 及び Pb:Zr:Ti=1.10:0.53:0.47 であった。つまり、第 1 の圧電体薄膜及び第 2 の圧電体薄膜は、(111) 軸が基板表面に対して垂直方向に優先配向して成長したペロブスカイト型結晶構造の PZT 膜であり、Zr 及び Ti の組成は、第 1 の圧電体薄膜と第 2 の圧電体薄膜とでは変わらず、Pb 組成は、第 1 の圧電体薄膜の方が第 2 の圧電体薄膜よりも多い状態に成っていることがわかった。言い換えれば、第 1 及び第 2 圧電体薄膜は、結晶成長方向が圧電体積層膜の厚み方向一方側から他方側に向いている柱状粒子の集合体であった。

#### 【0104】

上記のようにして作製した圧電体素子 20 における第 1 の電極膜 2 と第 2 の電極膜 6 との間にリード線 9a, 9b を介して 0 V から -80 V までの三角波電圧を印加し、レーザードップラ振動変位測定装置を用いて、圧電体素子 20 の先端の z 軸方向の上下運動の変位量を測定した。図 5 に、周波数 2 kHz の電圧を印加した場合における圧電体素子 20 の先端の z 軸方向の上下運動の変位量を示す。図 5 に示すように、0 V から -80 V まで

の電圧を印加した場合、この試料1の圧電体素子20の先端は最大38.0  $\mu\text{m}$ 変位した。この三角波電圧による往復駆動を行い、1億回（駆動13.9時間）及び10億回（駆動138.9時間）駆動後に、圧電体素子の駆動状況を検査するとともに、光学顕微鏡により外観を検査した。10億回駆動後も変位量は38.0  $\mu\text{m}$ であり、この圧電体素子20には膜はがれやクラックが発生しなかった。

#### 【0105】

##### （実施例2）

上記の実施例1において、基板1に耐高温パイレックスガラスを用い、第1の電極膜に厚さ150 nmの白金（Pt）からなる薄膜を用いた。この白金薄膜は、3元RFマグネトロンスパッタ装置で、耐高温パイレックスガラス基板を予め400℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス（ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=15:1）を用い、トータルガス圧力を0.25 Paに保持し、3元スパッタ装置の第1ターゲットとして白金ターゲットを用い、200 Wの高周波電力を印加して1080秒間スパッタリングすることによって膜形成した。

#### 【0106】

次に、配向制御膜3として、膜厚50 nmの（111）優先配向のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛（PLZT）薄膜を用いた。このPLZT薄膜は、電極膜を形成したものと同一3元RFマグネトロンスパッタ装置で、電極膜が形成されたシリコン基板を予め550℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス（ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=25:0.5）を用い、トータルガス圧力を1.0 Paに保持し、約20モル% PbOを過剰に加えて調合した化学量論組成のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛（PLZT）の4インチ径の焼結体ターゲット（組成モル比Pb:La:Zr:Ti=1.15:0.05:0.10:0.90）を3元スパッタ装置の第2ターゲットとして用い、250 Wの高周波電力を印加して3600秒間スパッタリングすることによって膜形成した（第3ターゲットは使用せず）。

#### 【0107】

また、圧電体積層膜10は膜厚5100 nmとし、厚さ100 nmの（111）優先配向のジルコン酸チタン酸鉛（PZT）薄膜からなる第1の圧電体薄膜4と厚さ5000 nmの（111）配向のPZT薄膜からなる第2の圧電体薄膜5とによって構成した。

#### 【0108】

実施の形態1に示した図2（b）において、実施例1と同様に、第1の圧電体薄膜104及び第2の圧電体薄膜105を、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。そして、ターゲットとして、約10モル% PbOを過剰に加えて調合した化学量論組成のチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）の6インチ径の焼結体ターゲット（組成モル比Pb:Zr:Ti=1.10:0.50:0.50）を用いた。成膜条件は以下に示すとおりである。すなわち、まずはじめに、上記のPZTのターゲットを取り付けた成膜室の中で、厚さ150 nmの白金薄膜からなる第1の電極膜102と厚さ50 nmのPLZTからなる配向制御膜103とが形成された基板101を、予め550℃の温度に加熱保持し、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2 Paにし、その混合比をアルゴン:酸素=79:1にし、その流量を毎分40 mlにし、プラズマ発生電力を2 kWにし、60秒間成膜することで第1の圧電体薄膜104を作製した。その後、成膜を停止し、そのまま基板加熱を590℃に変え、プラズマ発生電力を3 kWにし、その他の条件は変えずに、3800秒間成膜することで第2の圧電体薄膜105を作製した。

#### 【0109】

実施例1と同様な各分析と観察の結果、白金電極は平均粒子径（断面径、直径）が30 nmの柱状粒子の集合体であった。基板上の白金薄膜表面に形成された、配向制御膜と第1の圧電体薄膜と第2の圧電体薄膜とは、互いが連続して繋がった柱状構造の粒子の集合体として存在していた。配向制御膜は膜厚50 nmであった。第1の圧電体薄膜は膜厚100 nmであって、柱状構造の平均粒子径（断面径、直径）が40 nmであった。第2の圧電体薄膜は膜厚5000 nmであって、柱状構造の平均粒子径（断面径、直径）が85

nmであった。第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均粒子径（断面径、直径）に対する圧電体積層膜の柱状粒子の長さ（圧電体積層膜の厚み）の比は、60.0であった。

#### 【0110】

X線回折法によって解析した結果、配向制御膜、第1の圧電体薄膜及び第2の圧電体薄膜は、全てペロブスカイト型結晶構造であった。配向制御膜の形成面の(111)結晶配向性は60%であり、第1の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向性は70%であり、第2の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は95%であった。また、X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、配向制御膜の組成は、Pb:La:Zr:Ti=1.08:0.05:0.12:0.88であり、第1の圧電体薄膜の組成及び第2の圧電体薄膜の組成はそれぞれ、Pb:Zr:Ti=1.15:0.51:0.49及びPb:Zr:Ti=1.00:0.51:0.49であった。つまり、実施例1と同様に、第1の圧電体薄膜及び第2の圧電体薄膜は、(111)軸が基板表面に対して垂直方向に優先配向して成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であり、Zr及びTiの組成は、第1の圧電体薄膜と第2の圧電体薄膜とは変わらず、Pb組成は、第1の圧電体薄膜の方が第2の圧電体薄膜よりも多い状態に成っていることがわかった。

#### 【0111】

この実施例2の圧電体素子20に、実施例1と同様にして、0Vから-80Vまでの三角波電圧（周波数2kHz）を印加し、圧電体素子先端のz軸方向の上下運動の変位量を測定した。この実施例2の圧電体素子20の先端は最大35.2μm変位した。10億回駆動後も変位量は変わらず、この圧電体素子20には膜はがれやクラックが発生しなかった。

#### 【0112】

##### （実施例3）

上記の実施例1において、基板1に鏡面加工した耐熱性ステンレス板を用い、第1の電極膜に、チタン（Ti）を含む、厚さ110nmのイリジウム（Ir）からなる合金薄膜を用いた。この合金薄膜は、3元RFマグネトロンスパッタ装置で、基板を予め400℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス（ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=16:1）を用い、トータルガス圧力を0.25Paに保持し、3元スパッタ装置の第1ターゲットとしてイリジウムターゲットを用い、第2ターゲットとしてチタンターゲットを用い、それぞれ200W及び60Wの高周波電力を印加して960秒間スパッタリングすることによって膜形成した。なお、チタンを入れる目的は、基板との密着性を向上させるためであり、無くても圧電体素子の特性には影響を及ぼさない。

#### 【0113】

次に、配向制御膜3として、膜厚20nmの(111)優先配向のチタン酸ランタン酸鉛（PLT）薄膜を用いた。このPLT薄膜は、電極膜を形成したのと同じ3元RFマグネトロンスパッタ装置で、電極膜が形成されたシリコン基板を予め600℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス（ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=25:0.2）を用い、トータルガス圧力を1.0Paに保持して、約10モル%PbOを過剰に加えて調合した化学量論組成のチタン酸ランタン酸鉛（PLT）の4インチ径の焼結体ターゲット（組成モル比Pb:La:Ti=0.90:0.20:1.0）を3元スパッタ装置の第3ターゲットとして用いて、250Wの高周波電力を印加して1200秒間スパッタリングすることによって膜形成した。

#### 【0114】

また、圧電体積層膜10は膜厚4000nmとし、厚さ100nmの(111)優先配向のMg10モル%添加のジルコン酸チタン酸鉛（PZT）薄膜からなる第1の圧電体薄膜4と厚さ3900nmの(111)配向の（PZT+Mg）薄膜からなる第2の圧電体薄膜5とによって構成した。

#### 【0115】

実施の形態1に示した図2（b）において、実施例1と同様に、第1の圧電体薄膜104及び第2の圧電体薄膜105を、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。そ

して、ターゲットとして、約10モル% PbOを過剰に加えさらにMgを10モル%添加して調合した化学量論組成のチタン酸ジルコン酸鉛 (PZT+Mg) の6インチ径の焼結体ターゲット (組成モル比 Pb:Zr:Ti:Mg=1.10:0.60:0.40:0.10) を用いた。成膜条件は以下に示すとおりである。すなわち、まずはじめに、上記のPZTのターゲットを取り付けた成膜室の中で、第1の電極膜102と配向制御膜103とが形成された基板101を予め570℃の温度に加熱保持し、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paにし、そのガス圧力を0.2Paにし、その混合比をアルゴン:酸素=38:2にし、その流量を毎分40mlにし、プラズマ発生電力を3kWにし、100秒間第1の圧電体薄膜104を成膜した。その後、成膜を停止し、直ちにスパッタガスの混合比のみをアルゴン:酸素=79:1に変え、その他の条件は変えずに、2500秒間第2の圧電体薄膜105を成膜した。

#### 【0116】

実施例1と同様な各分析と観察の結果、第1の電極膜は、組成が1モル%のチタンを含むイリジウム薄膜であり、平均粒子径 (断面径, 直径) が20nmの柱状粒子の集合体であった。基板上の電極膜表面に形成された、配向制御膜と第1の圧電体薄膜と第2の圧電体薄膜とは、互いが連続して繋がった柱状構造の粒子の集合体として存在していた。配向制御膜の膜厚は20nmであった。第1の圧電体薄膜は膜厚100nmであって、柱状構造の平均粒子径 (断面径, 直径) が70nmであった。第2の圧電体薄膜は膜厚3900nmであって、柱状構造の平均粒子径 (断面径, 直径) が200nmであった。第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均粒子径 (断面径, 直径) に対する圧電体積層膜の柱状粒子の長さ (圧電体積層膜の厚み) の比は、20.0であった。

#### 【0117】

X線回折法によって解析した結果、配向制御膜、第1の圧電体薄膜及び第2の圧電体薄膜は、全てペロブスカイト型結晶構造であった。配向制御膜の形成面の(111)結晶配向性は70%であり、第1の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向性は80%であり、第2の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は100%であった。また、X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、配向制御膜の組成は、Pb:La:Ti=0.85:0.22:0.95であり、第1の圧電体薄膜の組成及び第2の圧電体薄膜の組成はそれぞれ、Pb:Zr:Ti:Mg=1.05:0.60:0.40:0.09及びPb:Zr:Ti:Mg=1.00:0.60:0.40:0.10であった。つまり、実施例1と同様に、第1の圧電体薄膜及び第2の圧電体薄膜は、(111)軸が基板表面に対して垂直方向に優先配向して成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であり、Zr及びTiの組成は、第1の圧電体薄膜と第2の圧電体薄膜とでは変わらず、Pb組成は、第1の圧電体薄膜の方が第2の圧電体薄膜よりも多い状態に成っていることがわかった。

#### 【0118】

この実施例3の圧電体素子20に、実施例1と同様にして、0Vから-80Vまでの三角波電圧 (周波数2kHz) を印加し、圧電体素子先端のz軸方向の上下運動の変位量を測定した。その結果、この実施例3の圧電体素子先端は最大38.3μm変位した。10億回駆動後も変位量は変わらず、この圧電体素子20には膜はがれやクラックが発生しなかった。

#### 【0119】

##### (実施例4)

上記の実施例1において、基板1に鏡面研磨したセラミック材料 (アルミナ) を用い、第1の電極膜に、ニッケル (Ni) を含む、厚さ120nmのルテニウム (Ru) からなる合金薄膜を用いた。この合金薄膜は、3元RFマグネトロンスパッタ装置で、基板を予め400℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス (ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=16:1) を用い、トータルガス圧力を0.25Paに保持して、3元スパッタ装置の第1ターゲットとしてルテニウムターゲットを用い、第2ターゲットとしてニッケルターゲットを用いて、それぞれ200W及び60Wの高周波電力を印加



して960秒間スパッタリングすることによって膜形成した。なお、ニッケルを入れる目的は、基板との密着性を向上させるためであり、無くては圧電体素子の特性には影響を及ぼさない。

#### 【0120】

次に、配向制御膜3として、膜厚60nmの(111)優先配向のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛(PLZT)薄膜を用いた。このPLZT薄膜は、電極膜を形成したものと同一3元RFマグネトロンスパッタ装置で、電極膜が形成されたシリコン基板を予め650℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス(ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=25:1.0)を用い、トータルガス圧力を0.5Paに保持して、約20モル%PbOを過剰に加えて調合した化学量論組成のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛(PLZT)の4インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比Pb:La:Zr:Ti=1.10:0.10:0.20:0.80)を3元スパッタ装置の第3ターゲットとして用いて、250Wの高周波電力を印加して3600秒間スパッタリングすることによって膜形成した。

#### 【0121】

また、圧電体積層膜10は膜厚2505nmとし、厚さ5nmの(111)優先配向のMn5モル%添加のジルコン酸チタン酸鉛(PZT)薄膜からなる第1の圧電体薄膜4と厚さ2500nmの(111)配向の(PZT+Mn)薄膜からなる第2の圧電体薄膜5とによって構成した。

#### 【0122】

実施の形態1に示した図2(b)において、実施例1と同様に、第1の圧電体薄膜104及び第2の圧電体薄膜105を、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。そして、ターゲットとして、約20モル%PbOを過剰に加えさらにMnを5モル%添加して調合した化学量論組成のチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)の6インチ径の焼結体ターゲット(組成モル比Pb:Zr:Ti:Mn=1.20:0.40:0.60:0.05)を用いた。成膜条件は以下に示すとおりである。すなわち、まずはじめに、上記の(PZT+Mn)のターゲットを取り付けた成膜室の中で、第1の電極膜102と配向制御膜103とが形成された基板101を予め550℃の温度に加熱保持し、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paにし、その混合比をアルゴン:酸素=79:1にし、その流量を毎分40mlにして、プラズマ発生電力を2kWにして、5秒間成膜することで第1の圧電体薄膜104を作製した。その後、成膜を停止し、そのまま基板加熱を580℃に変え、プラズマ発生電力を3kWにして、その他の条件は変えずに、2000秒間成膜することで第2の圧電体薄膜105を作製した。

#### 【0123】

実施例1と同様な各分析と観察の結果、第1の電極膜は、4モル%のニッケルを含むルテニウムからなり、その平均粒子径(断面径、直径)が25nmの柱状粒子の集合体であった。基板上の電極膜表面に形成された、配向制御膜と第1の圧電体薄膜と第2の圧電体薄膜とは、互いが連続して繋がった柱状構造の粒子の集合体として存在していた。配向制御膜は膜厚60nmであった。第1の圧電体薄膜は膜厚5nmであって、柱状構造の平均粒子径(断面径、直径)が40nmであった。第2の圧電体薄膜は膜厚2500nmであって、柱状構造の平均粒子径(断面径、直径)が60nmであった。第2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均粒子径(断面径、直径)に対する圧電体積層膜の柱状粒子の長さ(圧電体積層膜の厚み)の比は、41.7であった。

#### 【0124】

X線回折法によって解析した結果、配向制御膜、第1の圧電体薄膜及び第2の圧電体薄膜は、全てペロブスカイト型結晶構造であった。配向制御膜の形成面の(111)結晶配向性は75%であり、第1の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向性は80%であり、第2の圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は99%であった。また、X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、配向制御膜の組成は、Pb:La:Zr:Ti=1.05:0.10:0.22:0.78であり、第1の圧電体薄膜の組成

及び第2の圧電体薄膜の組成はそれぞれ、 $Pb:Zr:Ti:Mn=1.10:0.40:0.60:0.05$ 及び $Pb:Zr:Ti:Mn=1.05:0.40:0.60:0.05$ であった。つまり、実施例1と同様に、第1の圧電体薄膜及び第2の圧電体薄膜は、(111)軸が基板表面に対して垂直方向に優先配向して成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であり、Zr及びTiの組成は、第1の圧電体薄膜と第2の圧電体薄膜とは変わらず、Pb組成は、第1の圧電体薄膜の方が第2の圧電体薄膜よりも多い状態に成っていることがわかった。

#### 【0125】

この実施例4の圧電体素子20に、実施例1と同様に、0Vから-80Vまでの三角波電圧（周波数2kHz）を印加し、圧電体素子先端のz軸方向の上下運動の変位量を測定した。この実施例4の圧電体素子20の先端は最大 $32.7\mu m$ 変位した。10億回駆動後も変位量は変わらず、この圧電体素子20には膜はがれやクラックが発生しなかった。

#### 【0126】

##### （実施例5）

上記の実施例1において、基板1にシリコンを用い、第1の電極膜に厚さ120nmのパラジウム（Pd）を用いた。この電極膜は、3元RFマグネトロンスパッタ装置で、基板を予め500℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス（ガス体積比 $Ar:O_2=16:1$ ）を用い、トータルガス圧力を0.25Paに保持して、3元スパッタ装置の第1ターゲットとしてパラジウムターゲットを用い、200Wの高周波電力を印加して960秒間スパッタリングすることによって膜形成した。

#### 【0127】

次に、配向制御膜3として、膜厚40nmの(111)優先配向のチタン酸ランタン酸鉛（PLT）薄膜を用いた。このPLT薄膜は、電極膜を形成したものと同一3元RFマグネトロンスパッタ装置で、電極膜が形成されたシリコン基板を予め600℃の温度に加熱保持し、スパッタリングガスとしてアルゴンと酸素の混合ガス（ガス体積比 $Ar:O_2=25:0.2$ ）を用い、トータルガス圧力を1.0Paに保持して、約20モル% PbOを過剰に加えて調合した化学量論組成のチタン酸ランタン酸鉛（PLT）の4インチ径の焼結体ターゲット（組成モル比 $Pb:La:Ti=0.90:0.30:1.0$ ）を3元スパッタ装置の第2ターゲットとして用いて、250Wの高周波電力を印加して2400秒間スパッタリングすることによって膜形成した。

#### 【0128】

また、圧電体積層膜10は膜厚4580nmとし、厚さ80nmの(111)優先配向のジルコン酸チタン酸鉛（PZT）薄膜からなる第1の圧電体薄膜4と厚さ4500nmの(111)配向のPZT薄膜からなる第2の圧電体薄膜5とによって構成した。

#### 【0129】

実施の形態1に示した図2（b）において、実施例1と同様に、第1の圧電体薄膜104及び第2の圧電体薄膜105を、RFマグネトロンスパッタ装置を用いて作製した。そして、ターゲットとして、約20モル% PbOを過剰に加えて調合した化学量論組成のチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）の6インチ径の焼結体ターゲット（組成モル比 $Pb:Zr:Ti=1.20:0.58:0.42$ ）を用いた。成膜条件は以下に示すとおりである。すなわち、まずはじめに、上記のPZTのターゲットを取り付けた成膜室の中で、第1の電極膜102と配向制御膜103とが形成された基板101を予め580℃の温度に加熱保持し、スパッタガスにアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paにし、そのガス圧力を0.2Paにし、その混合比をアルゴン：酸素=38：2にし、その流量を毎分40mlにして、プラズマ発生電力を3kWにして、75秒間第1の圧電体薄膜104を成膜した。その後、成膜を停止し、直ちにスパッタガスの混合比のみをアルゴン：酸素=79：1に変え、その他の条件は変えずに、3700秒間第2の圧電体薄膜105を成膜した。

#### 【0130】

実施例 1 と同様な各分析と観察の結果、第 1 の電極膜は、平均粒子径（断面径，直径）が 20 nm の柱状粒子の集合体であった。基板上の電極膜表面に形成された、配向制御膜と第 1 の圧電体薄膜と第 2 の圧電体薄膜とは、互いが連続して繋がった柱状構造の粒子の集合体として存在していた。配向制御膜は膜厚 40 nm であった。第 1 の圧電体薄膜は膜厚 80 nm であって、柱状構造の平均粒子径（断面径，直径）が 50 nm であった。第 2 の圧電体薄膜は膜厚 4500 nm であって、柱状構造の平均粒子径（断面径，直径）が 150 nm であった。第 2 の圧電体薄膜の柱状粒子の平均粒子径（断面径，直径）に対する圧電体積層膜の柱状粒子の長さ（圧電体積層膜の厚み）の比は、30.5 であった。

#### 【0131】

X 線回折法によって解析した結果、配向制御膜、第 1 の圧電体薄膜及び第 2 の圧電体薄膜は、全てペロブスカイト型結晶構造であった。配向制御膜の形成面の (111) 結晶配向性は 55% であり、第 1 の圧電体薄膜の形成面の (111) 結晶配向性は 70% であり、第 2 の圧電体薄膜の形成面の (111) 結晶配向率は 98% であった。また、X 線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、配向制御膜の組成は、Pb : La : Ti = 0.82 : 0.28 : 0.98 であり、第 1 の圧電体薄膜の組成及び第 2 の圧電体薄膜の組成はそれぞれ、Pb : Zr : Ti = 1.10 : 0.58 : 0.42 及び Pb : Zr : Ti = 1.05 : 0.58 : 0.42 であった。つまり、実施例 1 と同様に、第 1 の圧電体薄膜及び第 2 の圧電体薄膜は、(111) 軸が基板表面に対して垂直方向に優先配向して成長したペロブスカイト型結晶構造の PZT 膜であり、Zr 及び Ti の組成は、第 1 の圧電体薄膜と第 2 の圧電体薄膜とでは変わらず、Pb 組成は、第 1 の圧電体薄膜の方が第 2 の圧電体薄膜よりも多い状態に成っていることがわかった。

#### 【0132】

この実施例 5 の圧電体素子 20 に、実施例 1 と同様に、0 V から -80 V までの三角波電圧（周波数 2 kHz）を印加し、圧電体素子先端の z 軸方向の上下運動の変位量を測定した。この実施例 5 の圧電体素子 20 の先端は最大 31.5 μm 変位した。10 億回駆動後も変位量は変わらず、この圧電体素子 20 には膜はがれやクラックが発生しなかった。

#### 【0133】

なお、圧電体積層膜 10 としては、本実施例では、Pb と Zr と Ti の三元の酸化物や、それに Mg や Mn を添加した PZT 薄膜の結果を示したが、La を含む PZT 膜（すなわち、PLZT 膜）でも、Nb や Mg などのイオンを含む PZT 膜でもよく、ペロブスカイト結晶構造の酸化物薄膜であれば、すべて、実施例と同様の圧電体積層膜が得られた。

#### 【0134】

（比較例 1）

次に、実施例との比較のために、以下のようにして比較例 1 の圧電体素子を作製した。

#### 【0135】

実施例 1 において、配向制御膜 3 の上に、圧電体積層膜 10 の代わりに、第 2 の圧電体薄膜 5 のみを形成し、その他に関しては上記の実施例 1 と全く同様に作製した。

#### 【0136】

比較例 1 に係る試料について、上記と同様に、その表面に対して走査型電子顕微鏡観察と X 線回折による解析と X 線マイクロアナライザーによる組成分析を行った後、その試料を破壊して、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。

#### 【0137】

各分析と観察の結果、シリコン基板上ののイリジウム薄膜表面に形成された、比較例 1 の配向制御膜及び圧電体薄膜は、柱状構造の粒子の集合体として存在していた。圧電体薄膜の膜厚は 3500 nm であって、柱状構造の平均粒子径（断面径，直径）が 230 nm であった。比較例 1 の圧電体薄膜の柱状粒子の平均粒子径（断面径，直径）に対する圧電体薄膜の柱状粒子の長さの比は、15.2 であった。

#### 【0138】

X 線回折法によって解析した結果、比較例 1 の配向制御膜及び圧電体薄膜は共にペロブ

スカイト型結晶構造であった。また、配向制御膜の形成面の(111)結晶配向率は50%であって、圧電体薄膜の形成面の(111)結晶配向率は65%であった。

また、X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、比較例1の配向制御膜の組成は、 $Pb:La:Ti=1.05:0.10:0.98$ であり、圧電体薄膜の組成は、 $Pb:Zr:Ti=1.05:0.53:0.47$ であった。

【0139】

また、オージェ分光分析による深さ方向のZr及びTiの組成分布は、第2の電極膜界面から配向制御膜界面まで一定であった。

【0140】

つまり、圧電体薄膜が、基板表面に対して垂直方向に柱状粒子の集合体として成長したペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であることは実施例1と同じであるが、圧電体薄膜の柱状粒子径が大きいこと、及び圧電体薄膜の(111)結晶配向率が小さいことが実施例1と異なっていた。

【0141】

この比較例1の圧電体素子に、実施例1と同様にして、0Vから-80Vまでの三角波電圧(周波数2kHz)を印加し、圧電体素子先端のz軸方向の上下運動の変位量を測定した。この比較例1の圧電体素子の先端は最大20.0μm変位した。この三角波電圧によって往復駆動を行って、1億回駆動後の駆動状況の検査と光学顕微鏡による外観の検査とを行った結果、駆動時の変位は5.5μmまで低下し、第1の電極膜と配向制御膜との間で部分的に膜はがれが発生していることが分かった。

【0142】

(比較例2)

次に、実施例との比較のために、以下のようにして比較例2の圧電体素子を作製した。

【0143】

実施例5において、配向制御膜3及び圧電体積層膜10の代わりに、パラジウムからなる第1の電極膜の上に、第2の圧電体薄膜5だけを直接形成し、その他に関しては上記の実施例5と全く同様に作製した。

比較例2に係る試料について、上記と同様にして、その表面に対して走査型電子顕微鏡観察とX線回折による解析とX線マイクロアナライザーによる組成分析とを行った後、その試料を破壊して、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。

【0144】

各分析と観察の結果、シリコン基板上的パラジウム電極膜表面に形成された、比較例2の圧電体薄膜は柱状構造の粒子の集合体として存在していた。圧電体薄膜は膜厚4500nmであって、柱状構造の平均粒子径(断面径、直径)が300nmであった。比較例2の圧電体薄膜の柱状粒子の平均粒子径(断面径、直径)に対する圧電体薄膜の柱状粒子の長さの比は、15.0であった。

【0145】

X線回折法によって解析した結果、比較例2の圧電体薄膜はペロブスカイト型結晶構造であった。また、その(111)結晶配向率は30%であった。

【0146】

また、X線マイクロアナライザーによる陽イオンの組成分析の結果、比較例2の圧電体薄膜の組成は、 $Pb:Zr:Ti=1.05:0.53:0.47$ であった。

【0147】

また、オージェ分光分析による深さ方向のZr及びTiの組成分布は、第2の電極膜界面から第1の電極膜界面まで一定であった。Pb組成は、第1の電極膜界面から極近傍の10nmまでの範囲で、若干(全体の20分の1ほど)少なくなっていた。この現象は、オージェ分光分析の精度では観察できないが、Pb組成が極わずかに第1の電極膜に拡散したために起こったものと考えられる。

【0148】

つまり、圧電体薄膜が、基板表面に対して垂直方向に柱状粒子の集合体として成長した

ペロブスカイト型結晶構造のPZT膜であることは、実施例5と同じであるが、圧電体薄膜の柱状粒子径が大きいこと、圧電体薄膜の(111)結晶配向率が小さいこと、及び第1の電極膜との界面付近におけるPb組成が圧電体薄膜全体のPb組成と同じで、かつ、第1の電極膜との界面におけるPb組成が若干少なくなっていることが実施例5と異なっていた。

#### 【0149】

この比較例2の圧電体素子に、実施例5と同様にして、0Vから-80Vまでの三角波電圧(周波数2kHz)を印加し、圧電体素子先端のz軸方向の上下運動の変位量を測定した。この比較例1の圧電体素子の先端は最大12.0 $\mu$ m変位した。この三角波電圧によって往復駆動を行って、10億回駆動後の駆動状況の検査と光学顕微鏡による外観の検査とを行った結果、駆動が止まり、第1の電極膜と圧電体薄膜との間で膜はがれが発生していることが分かった。

#### 【0150】

(実施の形態2)

次に、本発明の圧電体素子の積層膜構成を用いた、インクジェットヘッドのインク吐出素子について説明する。

#### 【0151】

図6は本発明に係る実施の形態2のインクジェットヘッドを示す概略構成図である。図6に示すように、本実施の形態2のインクジェットヘッド201は、列状に並んで配置された同形状の10個のインク吐出素子202、…と、それぞれのインク吐出素子202の電極と連結され、かつ、それらのインク吐出素子202を駆動する駆動電源素子203とにより構成されている。

#### 【0152】

図7は本発明に係る実施の形態2のインク吐出素子の一部を破断した分解斜視図である。図7に示すインク吐出素子202において、Aは圧力室部品であって、この圧力室部品Aには圧力室用開口部31が形成されている。Bは圧力室用開口部31の上端開口面(大きさ:短軸が200 $\mu$ m、長軸が400 $\mu$ mの楕円形状)を覆うように配置されたアクチュエータ部であって、Cは圧力室用開口部31の下端開口面を覆うように配置されたインク液流路部品である。すなわち、圧力室部品Aの圧力室用開口部31は、その上下に位置しているアクチュエータ部Bとインク液流路部品Cとにより区画され、これにより、圧力室32(厚さ0.2mm)が形成されている。尚、アクチュエータ部Bには、圧力室32の上方に位置している個別電極33が配置されている。また、インク液流路部品Cには、インク液供給方向に並ぶ、複数のインク吐出素子202の各圧力室32、…間で共用される共通液室35と、この共通液室35を圧力室32に連通する供給口36と、圧力室32内のインク液を流出するためのインク流路37とが形成されている。Dはノズル板であって、このノズル板Dにはインク流路37に連通するノズル孔38(直径30 $\mu$ m)が穿設されている。以上の部品A~Dが接着剤によって接着されて、それにより、インク吐出素子202が得られる。尚、図6において、駆動電源素子203は、ボンディングワイヤを介して複数のインク吐出素子202の各個別電極33に電圧を供給する。この様にして、インクの吐出素子は構成されている。

#### 【0153】

ここで、アクチュエータ部の、より具体的な実施の形態について、以下に説明する。

#### 【0154】

(実施例6)

アクチュエータ部Bの構成について、図8を参照しながら説明する。図8は図7のI-I線断面図である。図8に示すように、アクチュエータ部Bは、厚さ100nmのイリジウム(Ir)薄膜からなる個別電極(第1の電極膜)33と、この個別電極33の直下に位置し、かつ、 $Pb_{1.10}La_{0.10}Ti_{1.00}O_3$ で表記される厚さ40nmのPLT薄膜からなる配向制御膜41と、この配向制御膜41の直下に位置し、かつ、 $Pb_{1.15}Zr_{0.53}Ti_{0.48}O_3$ で表記される厚さ50nmのPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜42と、

この第1の圧電体薄膜42の直下に位置し、かつ、 $Pb_{1.10}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ で表記される厚さ3500 nmのPZT薄膜からなる第2の圧電体薄膜43と、この第2の圧電体薄膜43の直下に位置し、かつ、白金薄膜（膜厚100 nm）からなる第2の電極膜44と、この第2の電極膜44の直下に位置するとともにクロム（Cr）薄膜（膜厚3500 nm）からなり、かつ、第1及び第2の圧電体薄膜42、43の圧電効果によって変位して振動する振動体層（振動板）45とを有している。第2の電極膜44及び振動体層45は、各インク吐出素子202のそれぞれの圧力室32、…間で共用されている。個別電極形状に加工された個別電極33、配向制御膜41、第1の圧電体薄膜42及び第2の圧電体薄膜43からなる積層膜の周囲は、個別電極33の上面の高さ位置まで、その積層膜と同じ膜厚で、かつ、ポリイミド樹脂からなる電気絶縁有機膜46によって覆われている。個別電極33に接続された、リード線形状の金薄膜（膜厚100 nm）の引き出し電極膜47が、この電気絶縁有機膜46の上面に形成されている。

#### 【0155】

なお、第1の電極膜、配向制御膜及び圧電体積層膜からなる各積層膜が、実施の形態1に係る圧電体素子を形成する材料で構成されている限り、高特性のアクチュエータ部を製作できる。

#### 【0156】

以下に、上記で説明したアクチュエータ部Bの製法について述べる。

#### 【0157】

図9及び図10はアクチュエータ部の製造方法を示したものである。縦が20 mm、横が20 mm、厚みが0.3 mmのシリコン基板51を用いて、実施の形態1の実施例1と同様にして、そのシリコン基板上に第1の電極膜52と配向制御膜53と第1の圧電体薄膜54と第2の圧電体薄膜55と第2の電極膜44とを順に積層し、図9（a）に示す構造体56を得た。

#### 【0158】

この構造体56に、RFスパッタ法を用いて、室温でクロム（Cr）薄膜（厚さ3500 nm）からなる振動体層45を形成した（図9（b））。次に、図9（c）に示す様に、上面に振動体層45が形成された構造体56を、接着剤（アクリル樹脂）57を用いて、振動体層45を介してガラス製の圧力室部品58に貼り合わせた。ここで、ガラス製の圧力室部品58は振動体層45と対向配置されており、また、圧力室部品58と振動体層45との間にも接着剤57が介在した状態となっている。

#### 【0159】

次いで、プラズマ反応エッチング装置を用いて、シリコン基板51を $SF_6$ ガスを用いたドライエッチングにより除去した（図9（d））。

#### 【0160】

その後、図9（e）に示すように、第1の電極膜52、配向制御膜53、第1の圧電体薄膜54及び第2の圧電体薄膜55からなる積層膜を、フォトレジスト樹脂膜59を用いて、楕円形状パターン（大きさ：短軸が180  $\mu m$ 、長軸が380  $\mu m$ の楕円形状）になるように、非エッチング部分を正確にパターンニングした。次に、Arガスを用いたドライエッチングと弱フッ酸のウェットエッチングとを用いてエッチング処理を行うことにより、フォトレジストパターンに加工して個別化された積層膜33、41、42、43を持つアクチュエータ構造体を得た（図10（a））。その後、フォトレジスト樹脂膜59をレジスト剥離液で処理して除去した（図10（b））。

#### 【0161】

次に、図10（c）に示すように、電気絶縁有機膜46を印刷法によって形成した。さらに、リード線形状の引き出し電極膜47を電気絶縁有機膜46の上面にDCスパッタ法で形成した（図10（d））。このようにして、図8に示すアクチュエータ部Bを得た。

#### 【0162】

（実施例7）

構成が実施例6とは異なるアクチュエータ部Bについて、図11を参照しながら説明す

る。図11は図7のI-I線断面図に相当する図である。図11に示すように、アクチュエータ部Bは、厚さ100nmの白金(Pt)薄膜からなる個別電極33(第2の電極膜44)と、この個別電極33の直下に位置し、かつ、 $Pb_{1.05}Zr_{0.58}Ti_{0.42}O_3$ で表記される厚さ4500nmのPZT薄膜からなる第2の圧電体薄膜55と、この第2の圧電体薄膜55の直下に位置し、かつ、 $Pb_{1.10}Zr_{0.58}Ti_{0.42}O_3$ で表記される厚さ80nmのPZT薄膜からなる第1の圧電体薄膜54と、この第1の圧電体薄膜54の直下に位置し、かつ、 $Pb_{0.09}La_{0.30}Ti_{1.00}O_3$ で表記される厚さ40nmのPLT薄膜からなる配向制御膜53と、この配向制御膜53の直下に位置し、かつ、パラジウム(膜厚200nm)からなる第1の電極膜52と、この第1の電極膜52の直下に位置するとともに酸化シリコン( $SiO_2$ )薄膜(膜厚5000nm)からなり、かつ、第1及び第2の圧電体薄膜54、55の圧電効果によって変位して振動する振動体層45とを有している。第1の電極膜52及び振動体層45は、各インク吐出素子202のそれぞれの圧力室32、…間で共用されている。個別電極形状に加工された個別電極33、配向制御膜53、第1の圧電体薄膜54及び第2の圧電体薄膜55からなる積層膜の周囲は、個別電極33の上面の高さ位置まで、その積層膜と同じ膜厚で、かつ、ポリイミド樹脂からなる電気絶縁有機膜46によって覆われている。個別電極33に接続された、リード線形状の金薄膜(膜厚100nm)の引き出し電極膜47が、この電気絶縁有機膜46の上面に形成されている。

#### 【0163】

なお、第2の電極膜、配向制御膜及び圧電体積層膜からなる各積層膜が実施の形態1に係る圧電体素子を形成する材料で構成されている限り、高特性のアクチュエータ部を作製できる。

#### 【0164】

以下に、上記で説明したアクチュエータ部Bの製法について述べる。

#### 【0165】

図12及び図13はアクチュエータ部の製造方法を示したものである。まず、表面に酸化シリコン( $SiO_2$ )薄膜からなる振動体層45を5000nm形成した、縦が20mm、横が20mm、厚みが0.3mmのシリコン基板51上に、実施の形態1の実施例5と同様にして、第1の電極膜52と配向制御膜53と第1の圧電体薄膜54と第2の圧電体薄膜55と第2の電極膜44とを順に積層し、図12(a)に示す構造体56を得た。

#### 【0166】

続いて、図12(b)に示すように、第2の電極膜44、配向制御膜53、第1の圧電体薄膜54及び第2の圧電体薄膜55からなる積層膜を、フォトレジスト樹脂膜59を用いて、楕円形状パターン(大きさ:短軸が180 $\mu$ m、長軸が380 $\mu$ mの楕円形状)になるように、非エッチング部分を正確にパターンニングした。次に、Arガスを用いたドライエッチングと弱フッ酸のウェットエッチングとを用いてエッチング処理を行うことにより、フォトレジストパターンに加工して個別化された積層膜44、55、54、53を持つアクチュエータ構造体を得た(図12(c))。その後、フォトレジスト樹脂膜59をレジスト剥離液で処理して除去した(図12(d))。そして、図13(a)に示すように、電気絶縁有機膜46を印刷法によって形成した。

#### 【0167】

次いで、この構造体56のシリコン基板51に圧力室を形成するため、プラズマ反応エッチング装置を用いて、シリコン基板51の一部を $SF_6$ ガスを用いたドライエッチングにより除去した(図13(b))。

#### 【0168】

そして、リード線形状の引き出し電極膜47を電気絶縁有機膜46の上面にDCスパッタ法で形成した(図13(c))。このようにして、図11に示すアクチュエータ部Bを得た。

#### 【0169】

上述の実施例6及び実施例7に記載した製法によって、膜厚などが正確な値になるよう

に、同形状の30個のインク吐出素子202を作製した。このインク吐出素子において、圧電体薄膜を挟む2つの電極膜間に0V～60Vのサイン波形電圧(200Hz)を印加し、10億回の駆動試験を行った。全ての素子は故障を起こさずに、10億回の駆動を達成した。

#### 【0170】

これらのインク吐出素子202を10個用いて、図6に示すインクジェットヘッド201を作製した。図6に示すインクジェットヘッド201においては、駆動電源素子203からボンディングワイヤーを介して複数のインク吐出素子202の各個別電極33に電圧が供給され、圧電体薄膜42、43の圧電効果によって振動体層45が変位して振動して、共通液室35内のインク液が供給口36、圧力室32及びインク流路37を経由してノズル孔38から吐出される。この場合、インクジェットヘッド201において、インク吐出素子のアクチュエータ部を構成している圧電体薄膜は、膜面の結晶配向性が(111)面に揃っていて、かつ、圧電変位特性が大きな値で揃っているため、大きな圧電変位(変位量)を得ることが可能であるとともに、第1の電極膜と配向制御膜と第1の圧電体薄膜との密着性が高いため高い電圧を加えて大きな変位で駆動させても膜はがれを原因とした故障が起こりにくく、そのため、信頼性の高い安定した駆動が可能になる。また、圧電変位が大きいので、インク液の吐出能力が高く、電源電圧の調整幅にマージンをさらに大きくとることができる。したがって、複数のインク吐出素子202それぞれのインク液の吐出ばらつきが小さくなるように容易にコントロールすることができる。

#### 【0171】

このようにして作製されたインク吐出素子を複数個並べてなるインクジェットヘッドは、ばらつきが少なく高特性である。

#### 【0172】

##### (実施の形態3)

次に、本発明に係るインクジェットヘッドを備えたインクジェット式記録装置について説明する。図14は本発明に係る実施の形態3のインクジェット式記録装置の全体を示す概略斜視図である。図14に示すように、本実施の形態のインクジェット式記録装置81は、圧電体薄膜の圧電効果を利用して記録を行う、本実施の形態2に係るインクジェットヘッド201を備えており、インクジェットヘッド201から吐出したインク滴を紙等の記録媒体82に着弾させることにより記録媒体82に記録を行うことができる。インクジェットヘッド201は、主走査方向(図14のX方向)に沿って配置されたキャリッジ軸83に摺動可能に取り付けられたキャリッジ84に搭載されている。そして、キャリッジ84がキャリッジ軸83に沿って往復動することにより、インクジェットヘッド201は主走査方向Xに往復動する。さらに、インクジェット式記録装置81は、記録媒体82をインクジェットヘッド201の幅方向(すなわち、主走査方向X)と略垂直方向の副走査方向Yに移動させる複数のローラ(記録媒体移送手段)85を備えている。

#### 【0173】

以上のように、複数のインク吐出素子間のインク液の吐出のばらつきを容易にコントロールすることのできる、上記実施の形態2に係るインクジェットヘッド201を用いてインクジェット式記録装置を構成することにより、紙等の記録媒体82に対する記録のばらつきを小さくすることができ、それにより、信頼性の高いインクジェット式記録装置を実現することができる。

#### 【0174】

##### (実施の形態4)

図15及び図16は、本発明の実施形態に係る角速度センサを示し、この角速度センサは音叉型のものであって、車両に搭載されるナビゲーション装置等に好適に用いられるものである。

#### 【0175】

上記角速度センサは、厚みが0.3mmのシリコンウエハからなる基板500を備えている(ガラス基板や金属基板、セラミックス基板であってもよい)。この基板500は、



固定部 500a と、該固定部 500a から所定の方向（検出する角速度の回転中心軸が延びる方向；本実施形態では、図 15 に示す y 方向）に延びる一对の振動部 500b, 500b とを有している。これら固定部 500a 及び一对の振動部 500b, 500b は、基板 500 の厚み方向（図 15 に示す z 方向）から見て音叉状をなしており、一对の振動部 500b, 500b は音叉のアーム部に相当していて、振動部 500b の幅方向に並んだ状態で互いに平行に延びている。

【0176】

上記基板 500 の各振動部 500b 及び固定部 500a の振動部 500b 側の部分の上には、第 1 の電極膜 503 と配向制御膜 504 と圧電体積層膜 505 と第 2 の電極膜 506 とが順に積層されている。

【0177】

上記第 1 の電極膜 503、配向制御膜 504、圧電体積層膜 505 及び第 2 の電極膜 506 の各構成材料及び厚みはそれぞれ、上記実施の形態 1 で説明した、第 1 の電極膜 2、配向制御膜 3、圧電体積層膜 10 及び第 2 の電極膜 6 と同様である。また、配向制御膜 504 及び圧電体積層膜 505 の構造もそれぞれ、上記実施の形態 1 に係る配向制御膜 3 及び圧電体積層膜 10 と同様である。配向制御膜 504 は（111）優先結晶配向のペロブスカイト型結晶構造のチタン酸ランタン酸ジルコン酸鉛（PLZT）系酸化物薄膜である。圧電体積層膜 505 は（111）優先結晶配向のペロブスカイト型結晶構造のジルコン酸チタン酸鉛（PZT）系酸化物薄膜である。圧電体積層膜 505 は、第 1 の圧電体薄膜と、第 1 の圧電体薄膜の上に設けられた第 2 の圧電体薄膜とからなる。第 1 の圧電体薄膜及び第 2 の圧電体薄膜は、互いが連続して繋がった柱状粒子の集合体である。第 2 の圧電体薄膜の柱状粒子の粒子径（断面径、直径）が第 1 の圧電体薄膜の柱状粒子の粒子径（断面径、直径）よりも大きい。第 2 の圧電体薄膜の柱状粒子の粒子径（断面径、直径）に対する圧電体積層膜の柱状粒子の長さ（圧電体積層膜の厚み）の比が 20 以上 60 以下である。

【0178】

上記第 2 の電極膜 506 は、上記各振動部 500b 上において、該振動部 500b を振動部 500b の幅方向（図 15 に示す x 方向）に振動させるための 2 つの駆動電極 507, 507 と、該振動部 500b の厚み方向（z 方向）の変形（たわみ）を検出するための 1 つの検出電極 508 とにパターン化されている。

【0179】

上記 2 つの駆動電極 507, 507 は、該振動部 500b の幅方向（x 方向）両端部上において、振動部 500b の長さ方向（y 方向）全体に亘って設けられている。各駆動電極 507 の固定部 500a 側の端部は、固定部 500a 上に位置して接続端子 507a を構成している。尚、各振動部 500b の幅方向一端部上に 1 つの駆動電極 507 だけを設ける構成であってもよい。

【0180】

一方、上記検出電極 508 は、該振動部 500b の幅方向中央部上において、振動部 500b の長さ方向全体に亘って設けられている。検出電極 508 の固定部 500a 側の端部は、上記駆動電極 507 と同様に、固定部 500a 上に位置して接続端子 508a を構成している。尚、各振動部 500b 上において複数の検出電極 508, …を設けてもよい。

【0181】

尚、上記第 1 の電極膜 503 は、固定部 500a 上における一对の振動部 500b, 500b 間の中央位置において、振動部 500b とは反対側に突出している接続端子 503a を有している。

【0182】

上記各振動部 500b 上における上記第 1 の電極膜 503 と 2 つの駆動電極 507, 507 との間には、該振動部 500b がその幅方向に振動するように、振動部 500b の固有振動と共振する周波数の電圧が印加されるようになっている。すなわち、第 1 の電極膜

503にはグランド電圧が印加される一方、2つの駆動電極507、507には正負が互いに逆の電圧が印加され、このことで、各振動部500bの幅方向一端部側が伸長するときには他端部側が収縮して、該振動部500bがその他端部側に変形する一方、各振動部500bの幅方向一端部側が収縮するときには他端部側が伸長して、該振動部500bがその一端部側に変形する。この動作を交互に繰り返すことによって振動部500bがその幅方向に振動する。尚、各振動部500b上における2つの駆動電極507、507のいずれか一方に電圧を印加するだけでも、該振動部500bをその幅方向に振動させることは可能である。そして、一对の振動部500b、500bは、各振動部500bの幅方向において互いに反対向きに変形し、一对の振動部500b、500b間の中央にあって該振動部500bの長さ方向に延びる中央線Lに対して対称に振動するようになっている。

#### 【0183】

上記構成の角速度センサにおいて、一对の振動部500b、500bをその幅方向（x方向）に上記中央線Lに対して対称に振動させているときに、その中央線L回りに角速度 $\omega$ が加わると、2つの振動部500b、500bは、コリオリ力によって厚み方向（z方向）にたわんで変形し（一对の振動部500b、500bは互いに反対向きに同じ量たわむ）、これにより、圧電体積層膜505にもたわみが発生して、第1の電極膜503と検出電極508との間には、コリオリ力の大きさに応じた電圧が発生する。この電圧の大きさ（コリオリ力）から角速度 $\omega$ を検出することができる。すなわち、コリオリ力 $F_c$ は、各振動部500bの幅方向の速度を $v$ 、各振動部500bの質量を $m$ とすると、

$$F_c = 2mv\omega$$

となるので、コリオリ力 $F_c$ から角速度 $\omega$ の値が分かることになる。

#### 【0184】

次に、上記角速度センサの製造方法について図17及び図18に基づいて説明する。すなわち、図17(a)に示すように、厚みが0.3mmの $\phi 4$ インチシリコンウエハ（平面図は図18を参照）からなる基板500を用意し、図17(b)に示すように、この基板500上に、イリジウム（Ir）からなる厚み220nmの第1の電極膜503をスパッタ法により形成する。この第1の電極膜503は、基板500を400℃に加熱しながら、スパッタ装置を使用して、Irターゲットを用い、1Paのアルゴンガス中において200Wの高周波電力で12分間形成することにより得られる。

#### 【0185】

続いて、図17(c)に示すように、上記第1の電極膜503上に、厚みが40nmの配向制御膜504をスパッタ法により形成する。この配向制御膜504は、ランタンを14モル%含有するPLTに酸化鉛（PbO）を12モル%過剰に加えて調合した焼結ターゲットを用い、基板500を温度600℃に加熱しながら、アルゴンと酸素との混合雰囲気中（ガス体積比Ar:O<sub>2</sub>=19:1）において、真空度を0.8Paにし、高周波電力300Wの条件で12分間形成することにより得られる。この製造方法よれば、実施の形態1と同様に、(111)面に配向した配向制御膜504が得られる。

#### 【0186】

次いで、図17(d)に示すように、上記配向制御膜504上に厚みが3550nmのジルコン酸チタン酸鉛（PZT）薄膜からなる(111)優先配向の圧電体積層膜505をスパッタ法により形成する。この圧電体積層膜505は、厚さ50nmの(111)優先配向のジルコン酸チタン酸鉛（PZT）薄膜からなる第1の圧電体薄膜4と、その第1の圧電体薄膜4の上に設けられた、厚さ3500nmの(111)配向のPZT薄膜からなる第2の圧電体薄膜5とからなっていて、約20モル%PbOを過剰に加えて調合した化学量論組成のチタン酸ジルコン酸鉛（PZT）の6インチ径の焼結体ターゲット（組成モル比Pb:Zr:Ti=1.20:0.53:0.47）をターゲットとして用いて形成した。この圧電体積層膜505の成膜は、第1の電極膜及び配向制御膜が形成されたシリコン基板を予め580℃の温度に加熱保持し、スパッタガスとしてアルゴンと酸素の混合ガスを用い、そのガス圧力を0.2Paにし、その混合比をアルゴン:酸素=38:2にし、その流量を毎分40mlにして、プラズマ発生電力を3kWにして、50秒間第1

の圧電体薄膜を成膜し、その後、成膜を停止し、直ちにスパッタガスの混合比のみをアルゴン：酸素＝79：1に変え、その他の条件は変えずに、2900秒間第2の圧電体薄膜を成膜することにより行った。

#### 【0187】

続いて、図17(e)に示すように、上記圧電体積層膜505上に厚みが200nmの第2の電極膜506をスパッタ法により形成する。この第2の電極膜506は、Ptターゲットを用いて、室温において1Paのアルゴンガス中で200Wの高周波電力で10分間成膜することにより得られる。

#### 【0188】

次いで、図17(f)及び図18に示すように、上記第2の電極膜506をパターンニングして駆動電極507、507及び検出電極508を形成する。すなわち、第2の電極膜506上に感光樹脂を塗布し、この感光樹脂に駆動電極507、507及び検出電極508のパターンを露光し、その後、露光していない部分の感光樹脂を除去し、この感光樹脂を除去した部分の第2の電極膜506をエッチングにより除去し、次いで、駆動電極507、507及び検出電極508上の感光樹脂を除去する。

#### 【0189】

上記第2の電極膜506のパターンニング後、同様の工程により圧電体積層膜505、配向制御膜504及び第1の電極膜503をパターンニングするとともに、上記基板500をパターンニングして固定部500a及び振動部500b、500bを形成する。この後、図15に示す音叉形状にウエハを加工して、上記の角速度センサが完成する。

#### 【0190】

ここで、本実施形態の角速度センサと比較するため、図19を参照しながら従来の角速度センサについて説明する。

#### 【0191】

この従来の角速度センサは、厚みが0.3mmの水晶からなる圧電体600を備え、この圧電体600が、本実施形態に係る角速度センサの基板500と同様に、固定部600aと該固定部600aから所定方向（図19に示すy方向）に互いに平行に延びる一対の振動部600b、600bとを有している。そして、上記各振動部600bの厚み方向（図19に示すz方向）両面にはそれぞれ、該振動部600bをその幅方向（図19に示すx方向）に振動させるための駆動電極603が1つずつ設けられ、各振動部600bの両側面には、該振動部600bの厚み方向の変形を検出するための検出電極607がそれぞれ1つずつ設けられている。

#### 【0192】

そして、上記従来の角速度センサにおいて、各振動部600bにおける2つの駆動電極603、603間に、該振動部600bの固有振動と共振する周波数の電圧を印加して、本実施形態に係る角速度センサと同様に、一対の振動部600b、600bを、その幅方向（x方向）に、かつ、該一対の振動部600b、600b間の中央に位置している中央線Lに対して対称に振動させる。このとき、その中央線L回りに角速度 $\omega$ が加わると、一対の振動部600b、600bは、コリオリ力によって厚み方向（z方向）にたわんで変形し、各振動部600bにおける2つの検出電極607、607間にコリオリ力の大きさに応じた電圧が発生し、この電圧の大きさ（コリオリ力）から角速度 $\omega$ を検出することができる。

#### 【0193】

上記従来の角速度センサにおいては、水晶からなる圧電体600を用いるので、その圧電定数は $-3\text{ pC/N}$ とかなり低く、しかも、固定部600a及び振動部600b、600bは機械加工により形成するため、小型化が困難であり、寸法精度が低いという問題があった。

#### 【0194】

これに対し、本実施形態に係る角速度センサにおいては、角速度を検出する部分（振動部500b、500b）が、上記実施の形態1と同様の構成の圧電体素子で構成されてい

るので、上記従来の角速度センサに対して圧電定数を40倍程度に大きくすることができ、かなりの小型化を図ることができる。また、薄膜形成技術を用いて微細加工を行うことができ、寸法精度を格段に向上させることができる。さらに、工業的に量産しても、特性の再現性が良好で、ばらつきが少なく、耐電圧及び信頼性に優れる。

#### 【0195】

尚、本実施の形態4における角速度センサにおいても、上記実施の形態1における圧電体素子と同様に、第1及び第2の圧電体薄膜は、PZTを主成分とする圧電体材料（PZTのみからなる圧電材料も含む）から構成されている。このPZTのジルコニウムの含有量は40モル%以上60モル%以下であることが好ましい。また、第1の圧電体薄膜では、鉛の含有量が化学量論組成と比較して5モル%以上15モル%以下過剰であることが好ましく、第2の圧電体薄膜では、鉛の含有量が化学量論組成と比較して0モル%以上10モル%以下過剰であることが好ましい。更に、第1及び第2の圧電体薄膜は、PZTにマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなってもよい。マグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加する場合の総添加量は、0を越え10モル%以下であることが好ましい。

#### 【0196】

また、配向制御膜504は、ジルコニウムの含有量が0以上20モル%以下であり、かつ、鉛の含有量が化学量論組成と比較して0を越え20モル%以下過剰であるチタン酸ランタンジルコン酸鉛（チタン酸ランタン鉛を含む）、又はそのチタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加したものからなることが好ましい。このチタン酸ランタンジルコン酸鉛におけるランタンの含有量は、0を越え30モル%以下であることが好ましく、チタン酸ランタンジルコン酸鉛にマグネシウム及びマンガンの少なくとも一方を添加する場合の総添加量は、0を越え10モル%以下であることが好ましい。

#### 【0197】

また、第1の電極膜503は、白金、イリジウム、パラジウム及びルテニウムの群から選ばれた少なくとも1種の貴金属又は該貴金属を含む合金からなることが望ましい。

#### 【0198】

さらに、圧電体積層膜505は、PZTを主成分とする圧電体材料（PZTのみからなる圧電材料も含む）で構成することが望ましい。

#### 【0199】

さらにまた、本実施の形態4における角速度センサにおいては、基板500に一对の振動部500b、500bを1組だけ設けているが、一对の振動部500b、500bを複数組設けて、種々の方向に延びる複数軸回りの角速度を検出するようにしてもよい。

#### 【0200】

また、本実施の形態4における角速度センサにおいては、基板500の各振動部500b及び固定部500aの振動部500b側の部分の上に、第1の電極膜503と配向制御膜504と圧電体積層膜505と第2の電極膜506とを順に積層したが、これら各層を積層する箇所は、各振動部500b上のみであってもよい。

#### 【0201】

加えて、上記実施形態では、本発明の圧電体素子を、インクジェットヘッド（インクジェット式記録装置）及び角速度センサに適用したが、これ以外にも、薄膜コンデンサ、不揮発性メモリ素子の電荷蓄積キャパシタ、各種アクチュエータ、赤外センサ、超音波センサ、圧力センサ、加速度センサ、流量センサ、ショックセンサ、圧電トランス、圧電点火素子、圧電スピーカー、圧電マイクロフォン、圧電フィルタ、圧電ピックアップ、音叉共振子、遅延線等にも適用可能である。特に、ディスク装置（コンピュータの記憶装置等として用いられるもの）における回転駆動されるディスクに対して情報の記録又は再生を行うヘッドが基板上に設けられたヘッド支持機構において、該基板上に設けた薄膜圧電体素子によって基板を変形させて該ヘッドを変位させるディスク装置用薄膜圧電体アクチュエータ（例えば特開2001-332041号公報を参照）に好適である。つまり、上記薄

膜圧電体素子は、上記実施形態で説明したものと同様に、第1の電極膜と配向制御膜と圧電体積層膜と第2の電極膜とが順に積層されてなっていて、この第2の電極膜が上記基板に接合されたものである。

【産業上の利用可能性】

【0202】

本発明の圧電薄膜素子は、インクジェット方式ヘッドとして有用なばかりでなく、ジャイロ素子等に用いる角速度センサとしても有用である。また、光スイッチ部品を代表とするマイクロマシンデバイス等の用途にも応用できる。

【図面の簡単な説明】

【0203】

【図1】 本発明に係る実施の形態1の圧電体素子の斜視図である。

【図2】 実施の形態1の圧電体素子の製造方法を示す工程図である。

【図3】 実施の形態1の圧電体積層膜の膜構造の模式図である。

【図4】 実施の形態1に係る実施例1の圧電体積層膜の破断面を拡大して示す電子顕微鏡写真である。

【図5】 実施の形態1に係る実施例1の、周波数2kHzの電圧を印加した場合における圧電体素子の先端のZ軸方向の上下運動の変位量を示す図である。

【図6】 実施の形態2のインクジェットヘッドの概略構成図である。

【図7】 実施の形態2のインク吐出素子の一部を破断した分解斜視図である。

【図8】 図7のI-I線断面図である。

【図9】 実施の形態2に係る実施例6のアクチュエータ部の製造方法の一部を示す工程図である。

【図10】 実施の形態2に係る実施例6のアクチュエータ部の製造方法の一部を示す工程図である。

【図11】 図7のI-I線断面図に相当する図である。

【図12】 実施の形態2に係る実施例7のアクチュエータ部の製造方法の一部を示す工程図である。

【図13】 実施の形態2に係る実施例7のアクチュエータ部の製造方法の一部を示す工程図である。

【図14】 実施の形態3のインクジェット式記録装置の概略斜視図である。

【図15】 実施の形態4の角速度センサの模式図である。

【図16】 実施の形態4の角速度センサの断面図である。

【図17】 実施の形態4の角速度センサの製造方法を示す工程図である。

【図18】 実施の形態4の角速度センサの製造方法を示す模式図である。

【図19】 従来の角速度センサの模式図である。

【符号の説明】

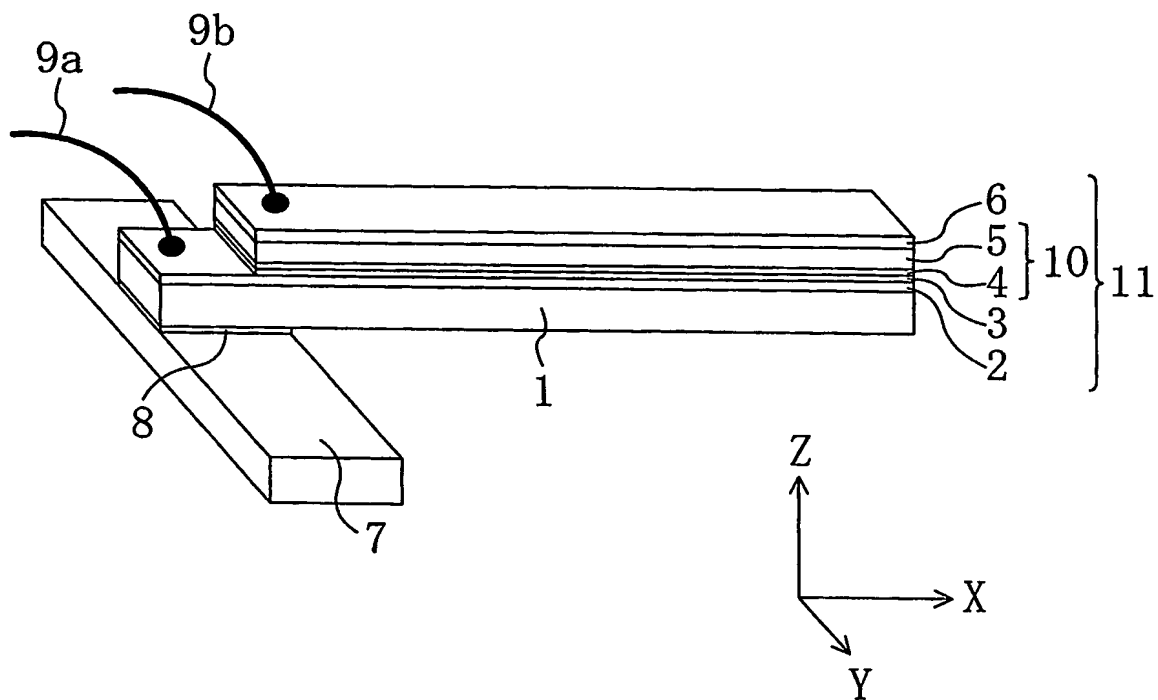
【0204】

- 1, 101, 51 基板
- 2, 102, 52 第1の電極膜
- 3, 103, 41, 53 配向制御膜
- 4, 104, 42, 54 第1の圧電体薄膜
- 5, 105, 43, 55 第2の圧電体薄膜
- 6, 106, 44 第2の電極膜
- 7 ステンレス支持基板
- 8 エポキシ系接着剤
- 9a, 9b リード線
- 10, 110 圧電体積層膜
- 11, 111 積層体
- 20 圧電体素子
- 56, 121 構造体

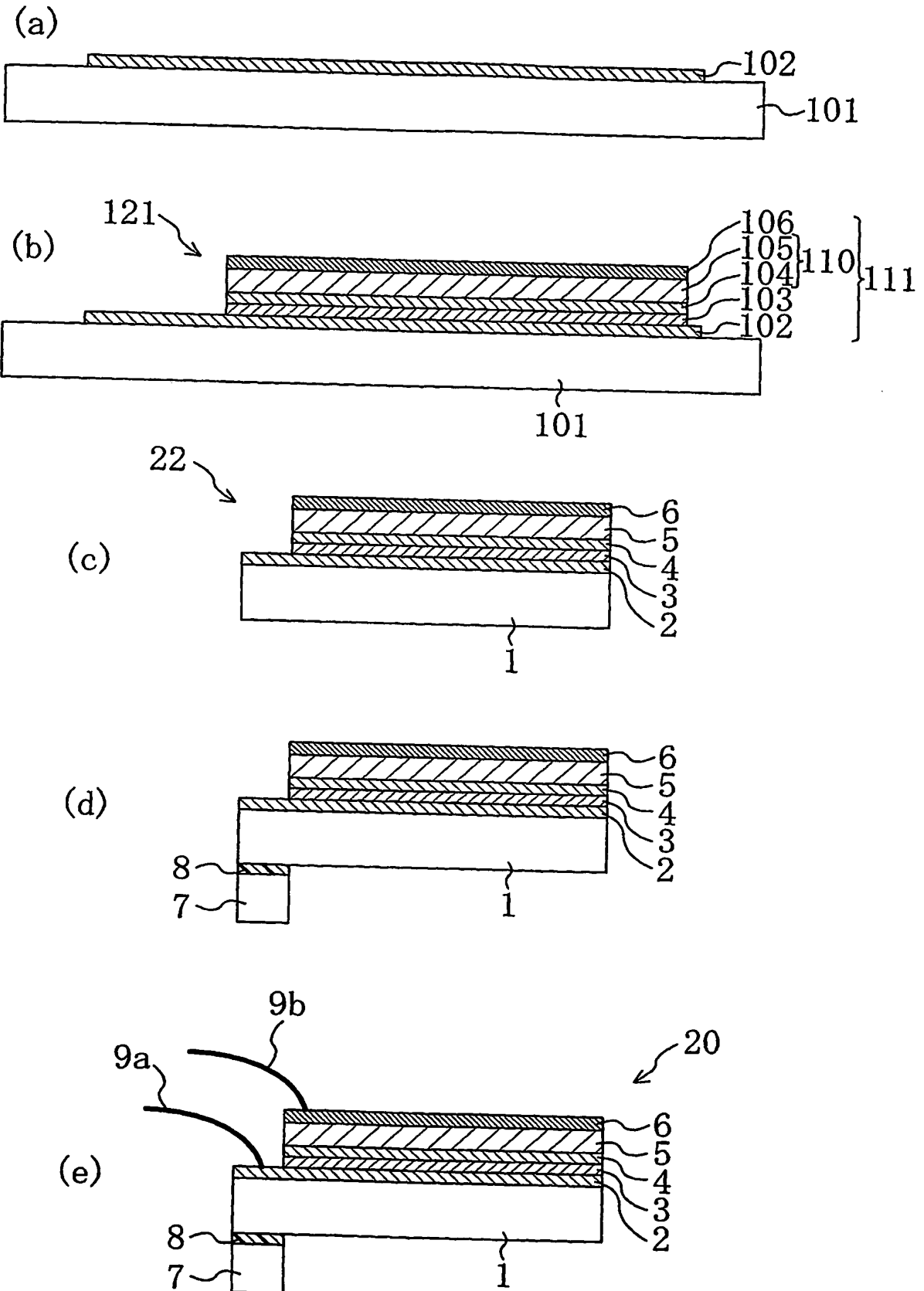
22, 522 圧電体素子構造体部品  
201 インクジェットヘッド  
202 インク吐出素子  
203 駆動電源素子  
31 圧力室開口部  
32 圧力室  
33 個別電極  
35 共通液室  
36 供給口  
37 インク流路  
38 ノズル孔  
A 圧力室部品  
B アクチュエータ部  
C インク液流路部品  
D ノズル板  
45 振動体層  
46 電気絶縁有機膜  
47 引き出し電極膜  
57 接着剤  
58 圧力室部品  
59 フォトレジスト樹脂膜  
81 インクジェット式記録装置  
82 記録媒体  
83 キャリッジ軸  
84 キャリッジ  
85 ローラ  
500 基板  
500a 固定部  
500b 振動部  
503 第1の電極膜  
504 配向制御膜  
505 圧電体積層膜  
506 第2の電極膜  
507, 603 駆動電極  
508, 607 検出電極  
600 圧電体  
600a 固定部  
600b 振動部

【書類名】 図面  
【図 1】

20



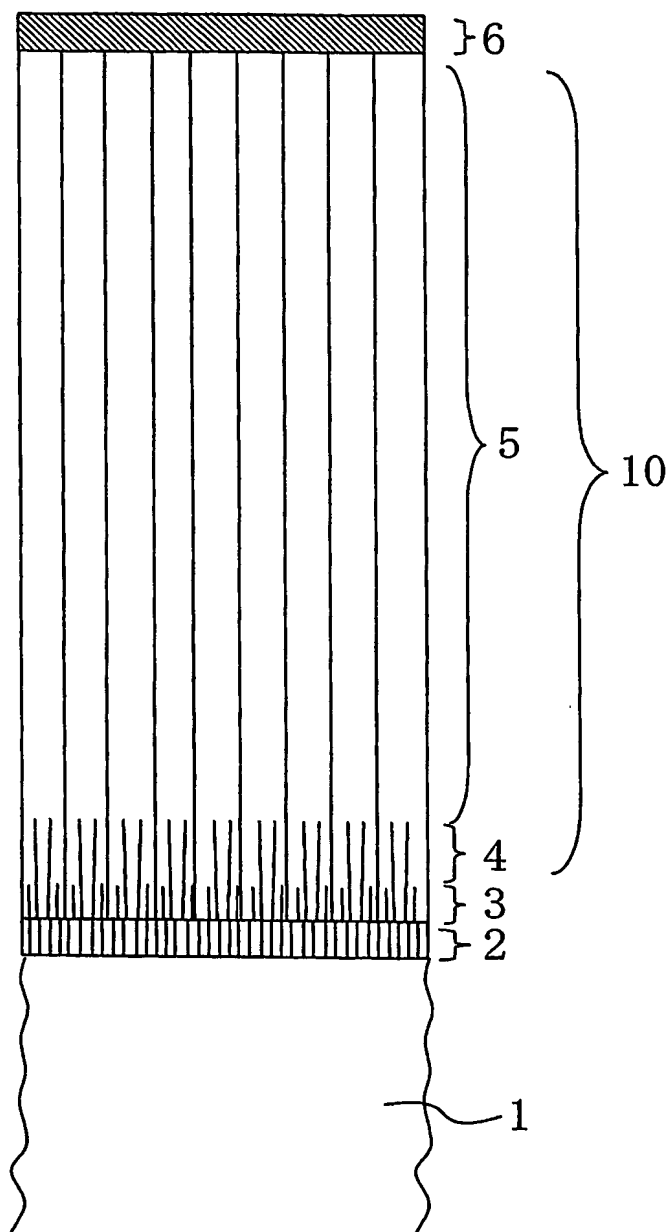
【図 2】



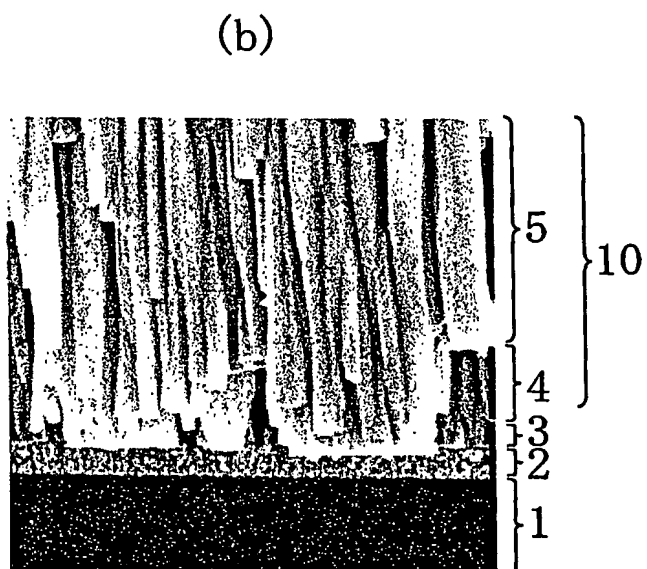
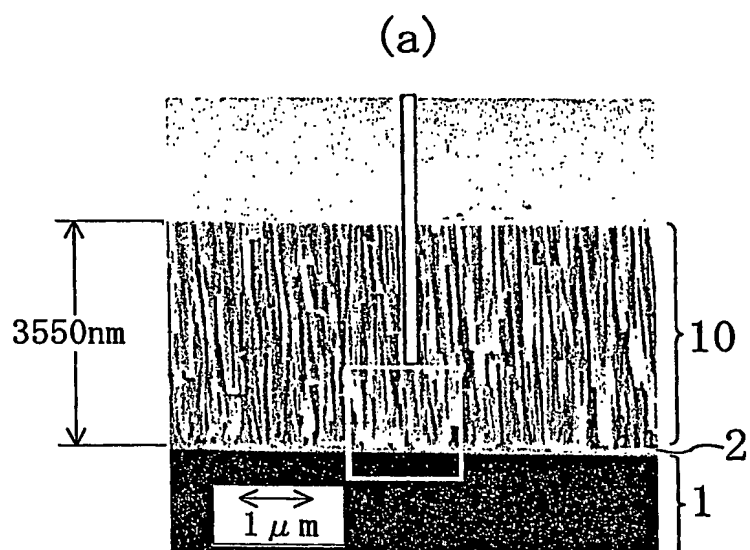


【図 3】

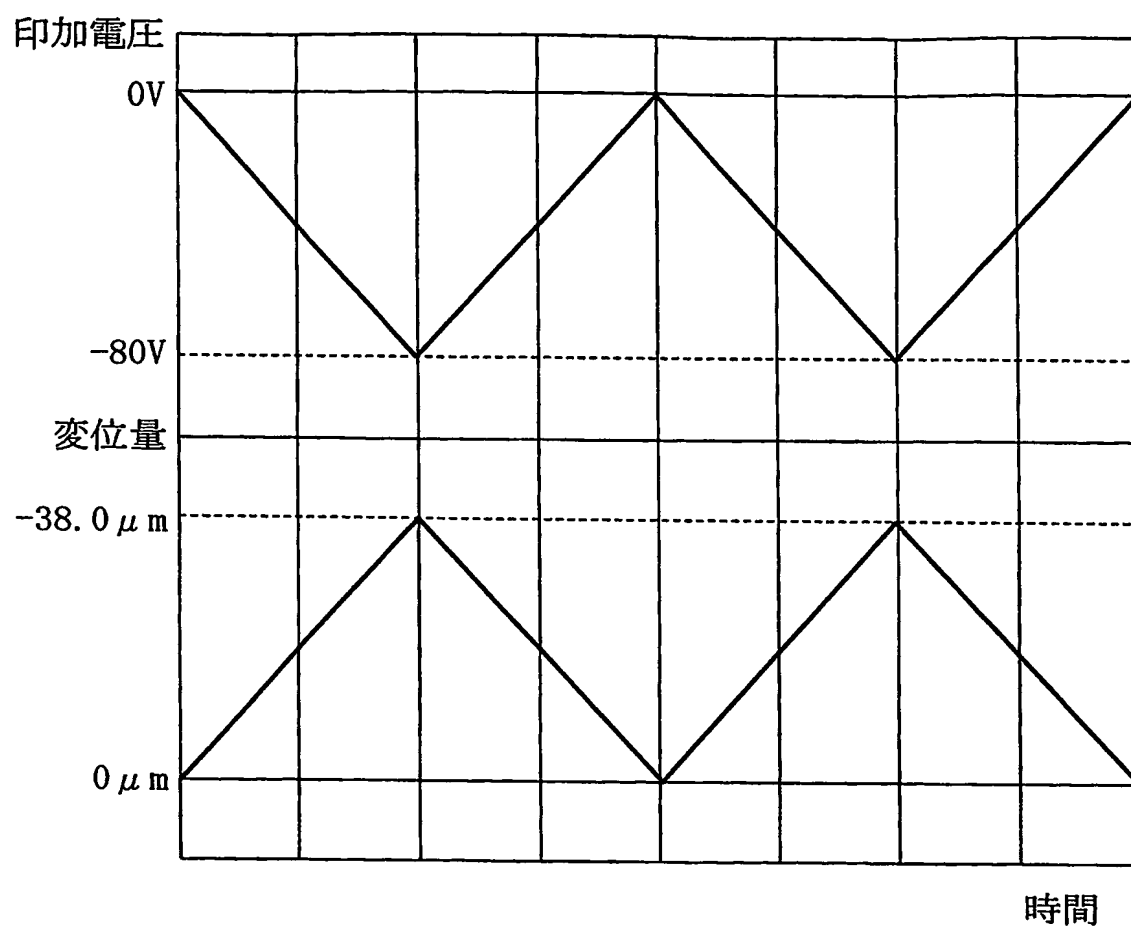
20



【図 4】

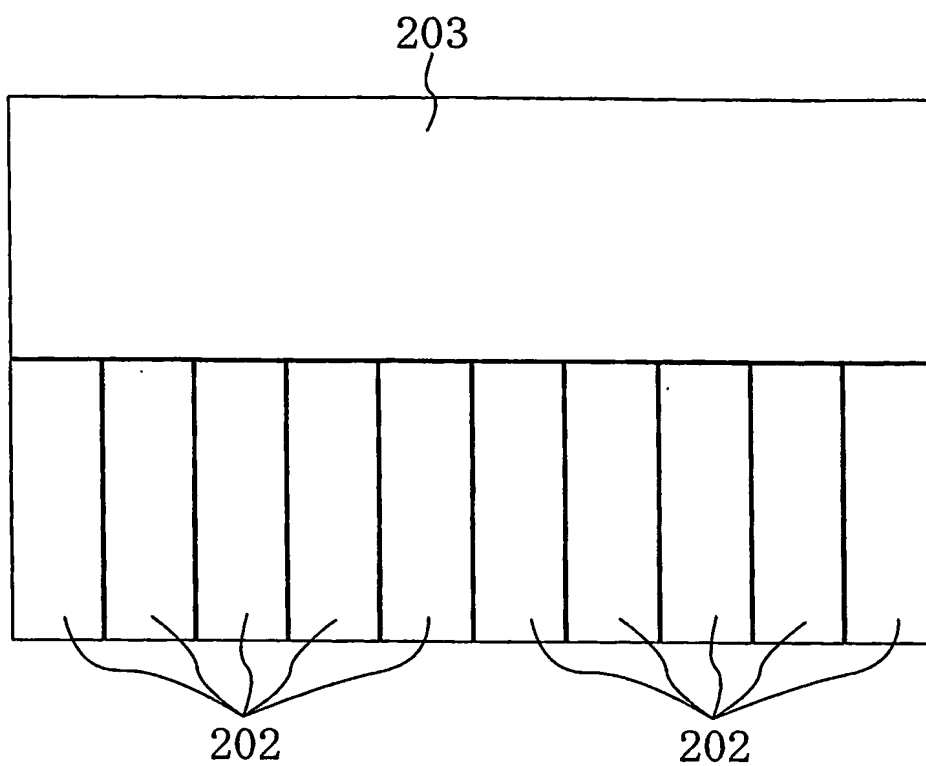


【図 5】

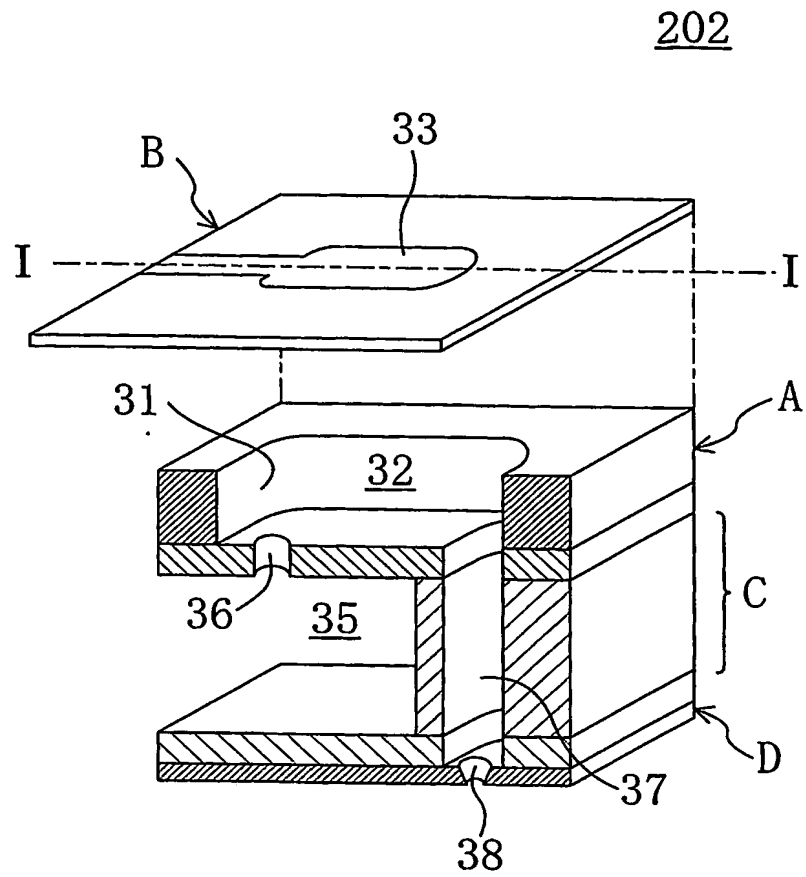


【図 6】

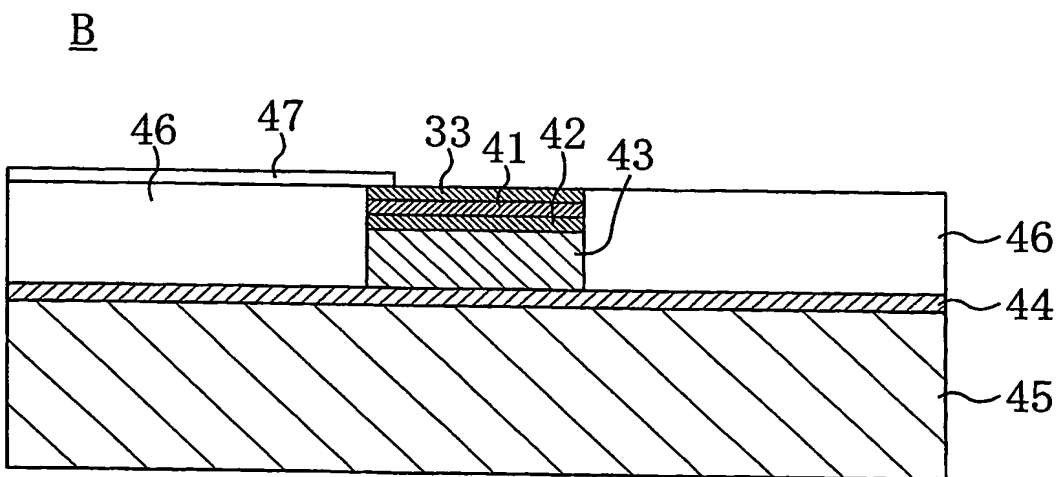
201



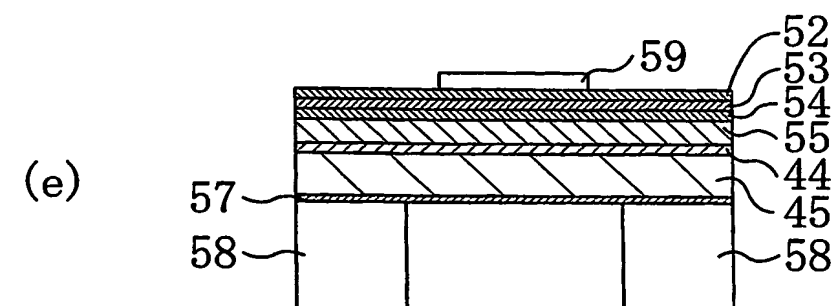
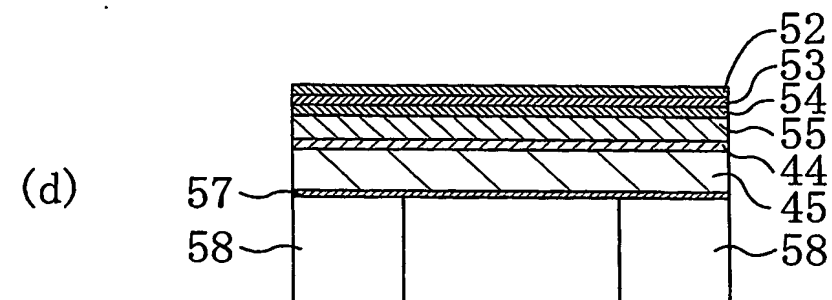
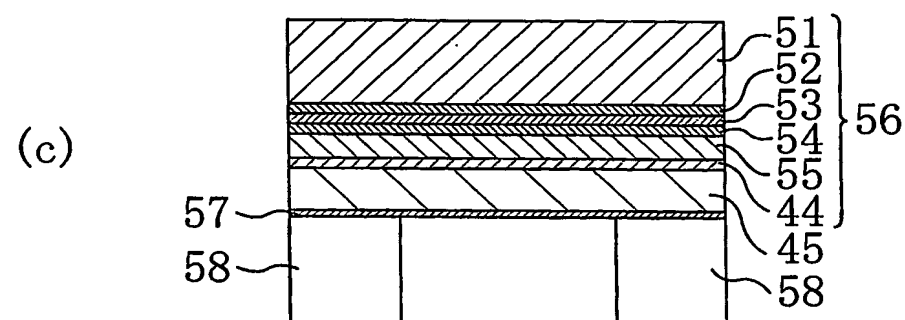
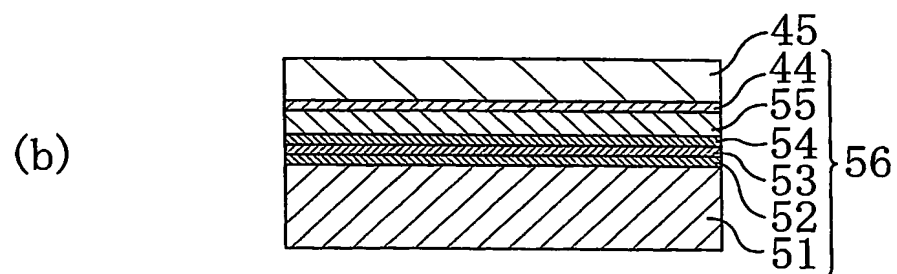
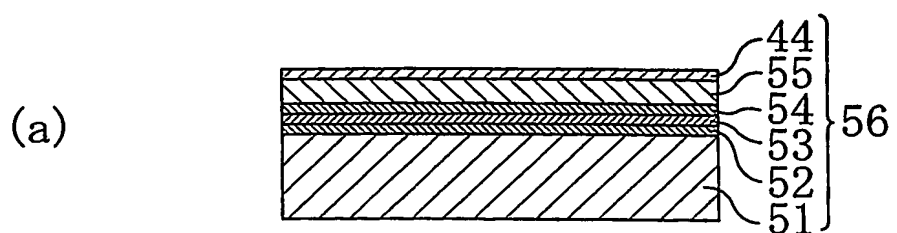
【図 7】



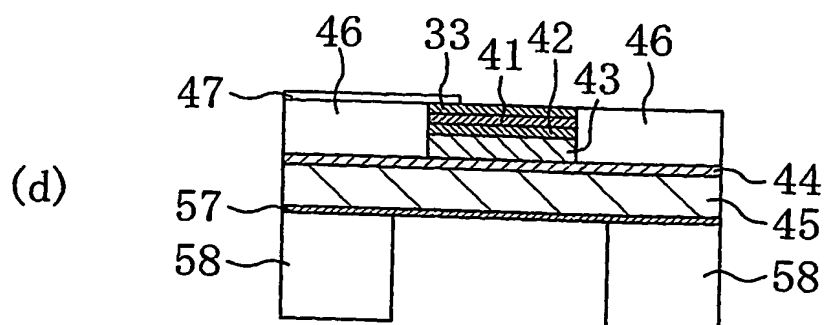
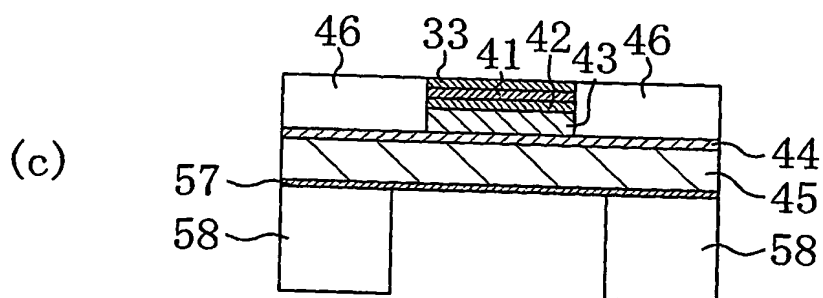
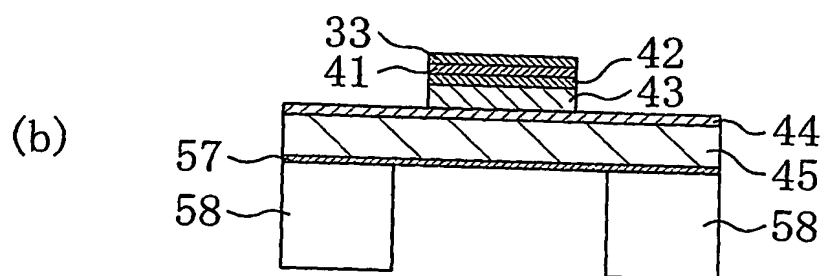
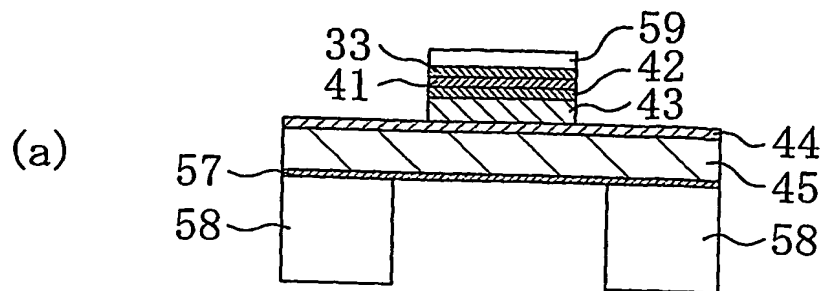
【図 8】



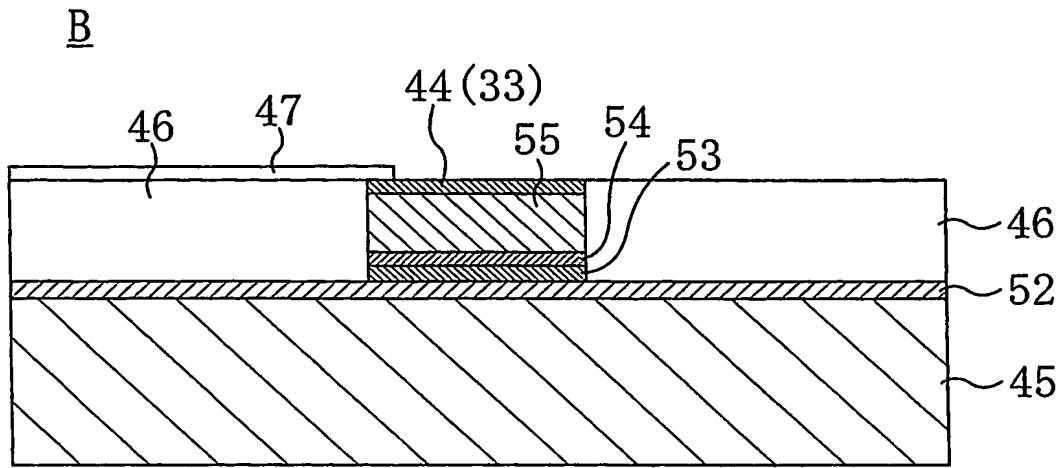
【図 9】



【図 10】

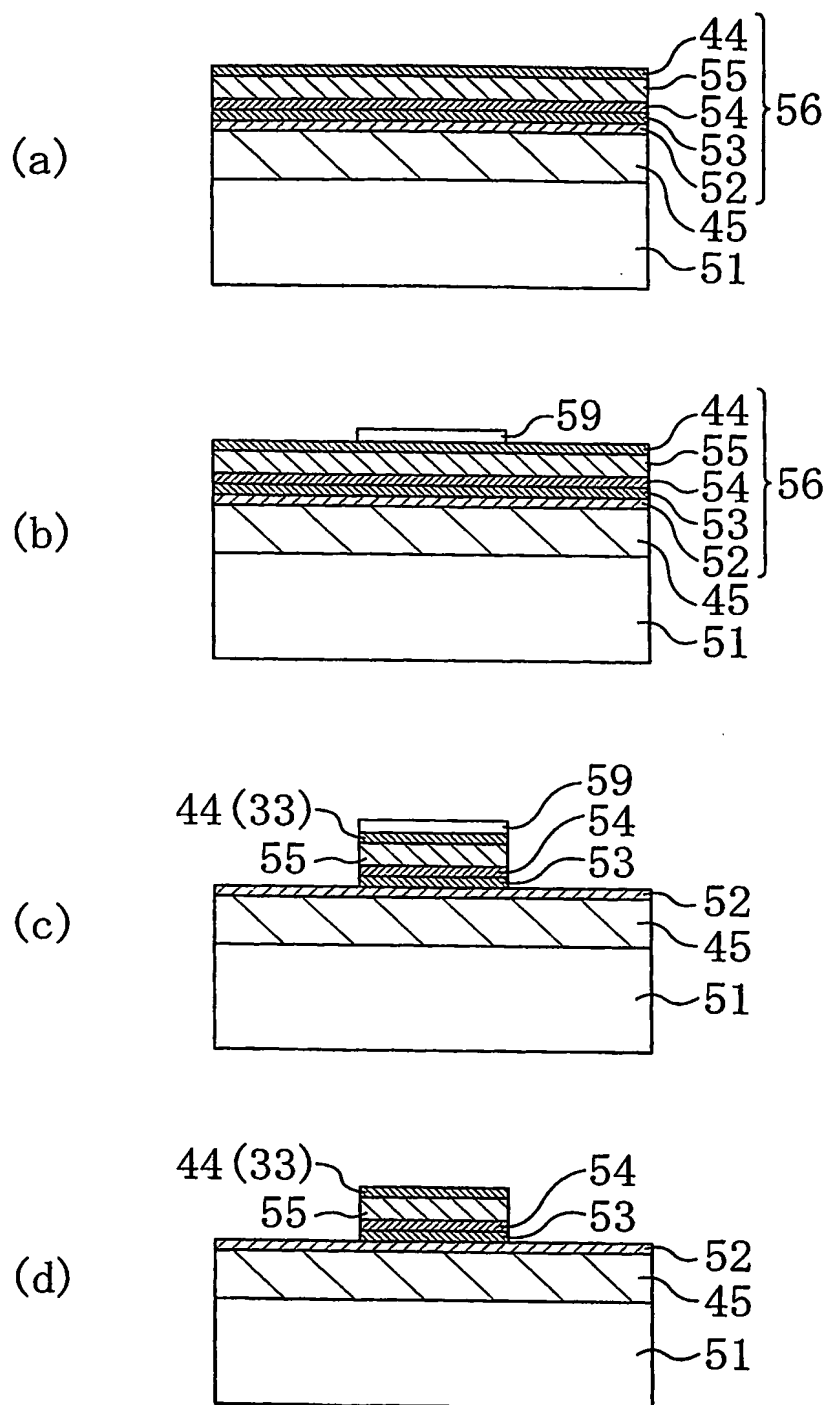


【図 11】

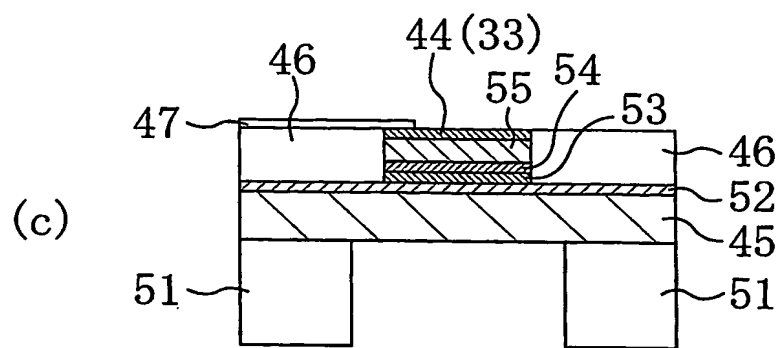
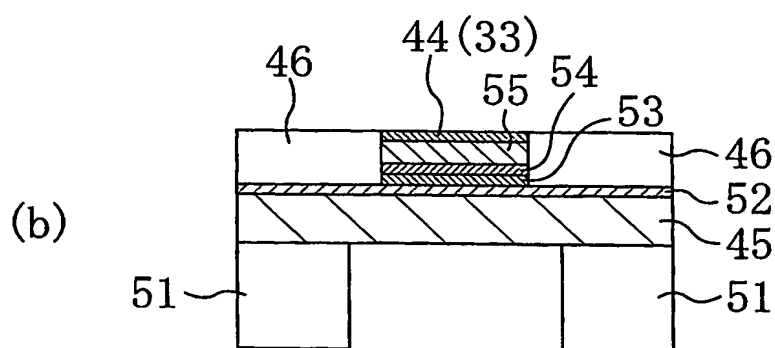
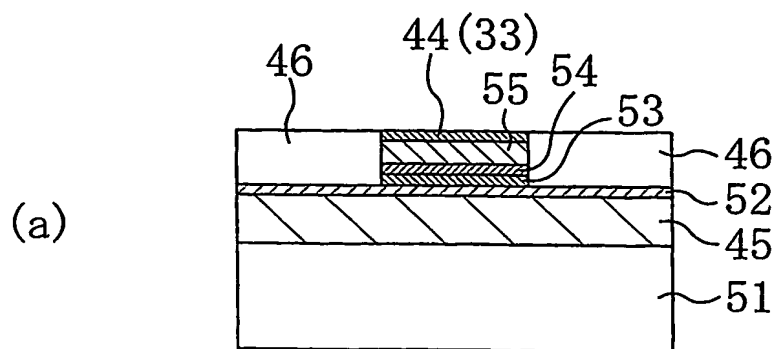




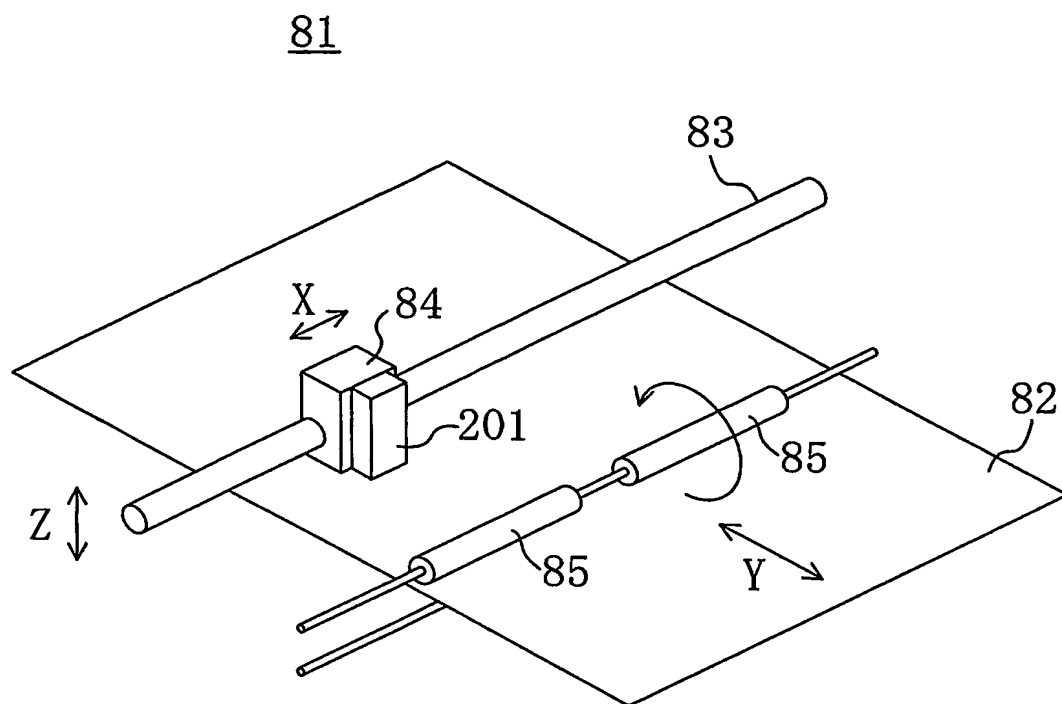
【図 12】



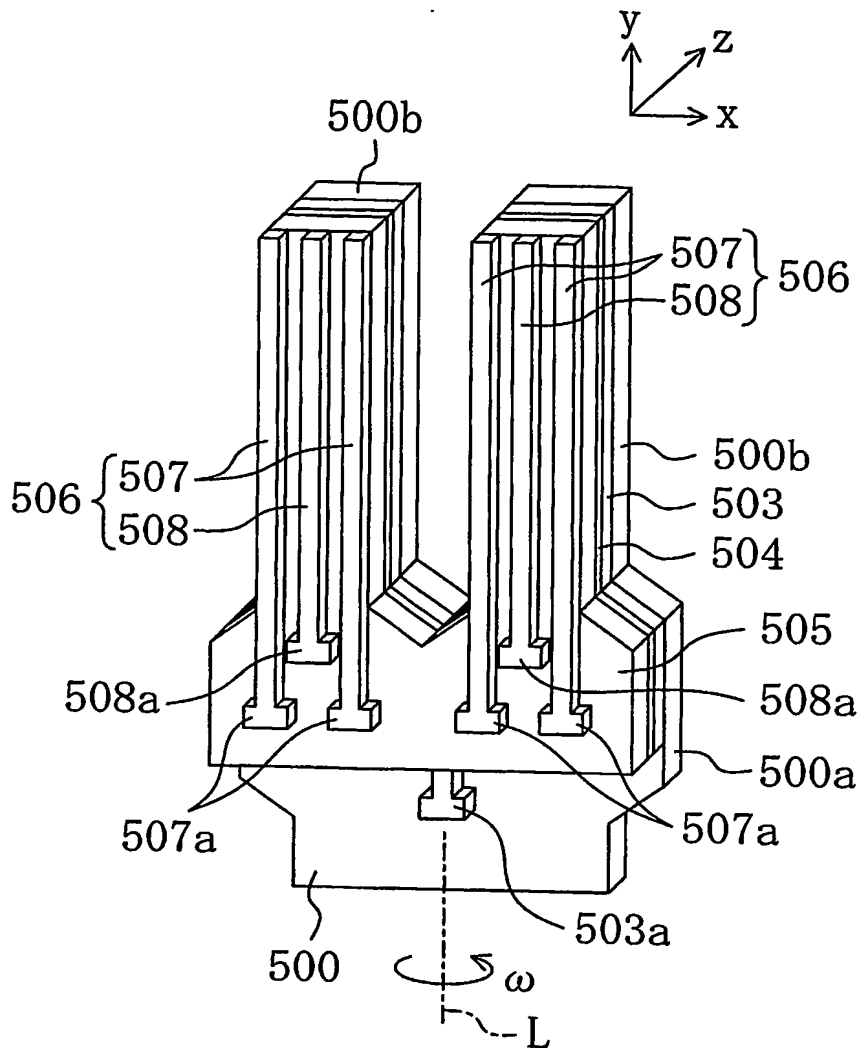
【図 13】



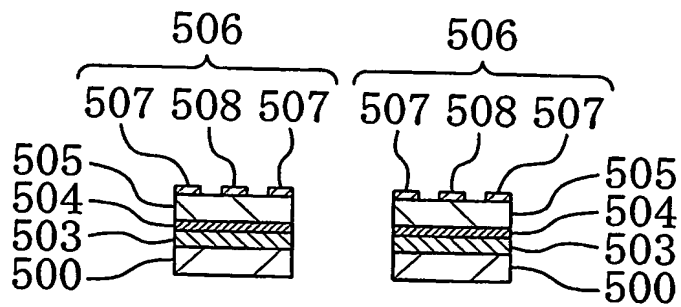
【図 14】



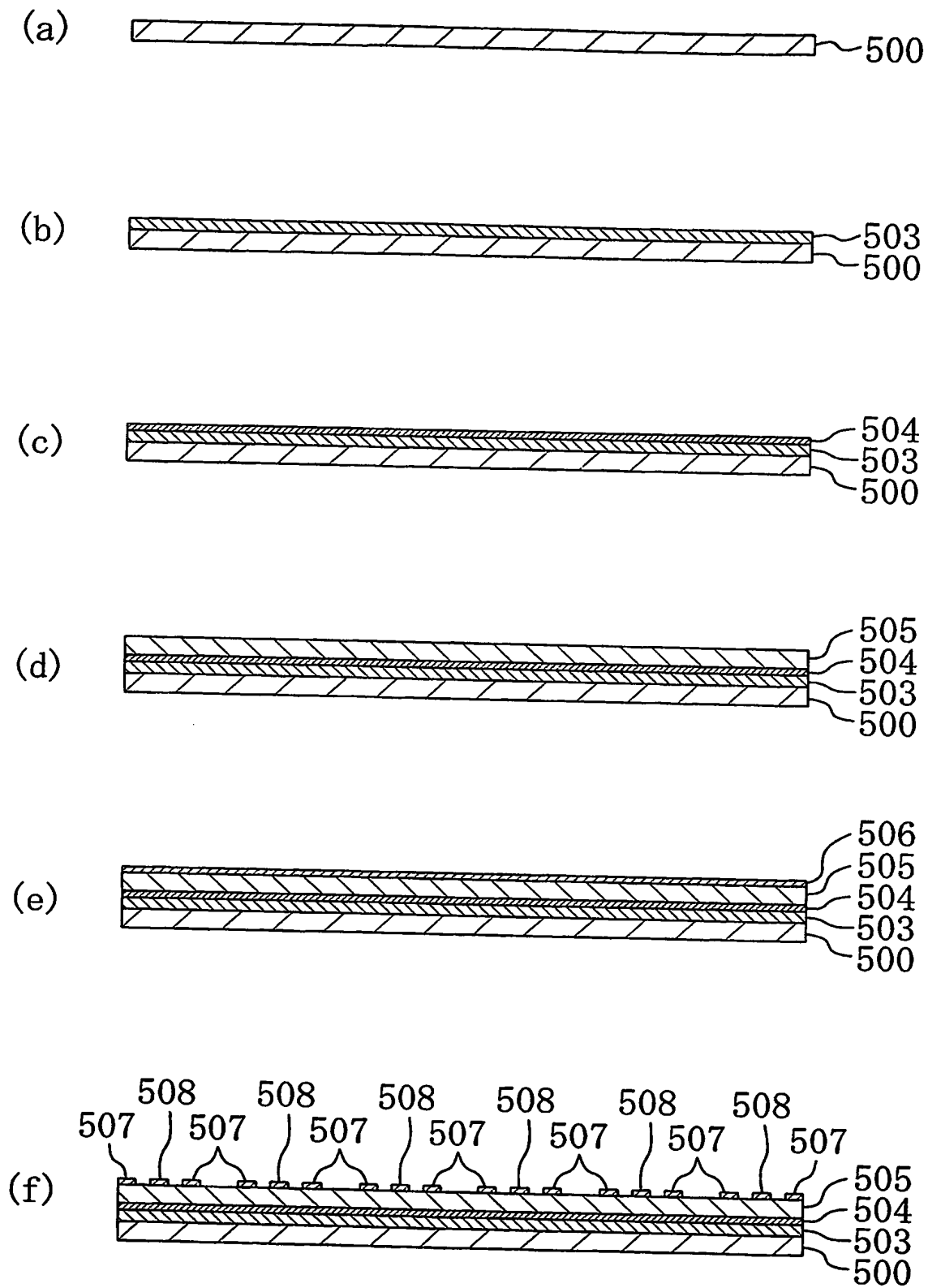
【図 15】



【図 16】

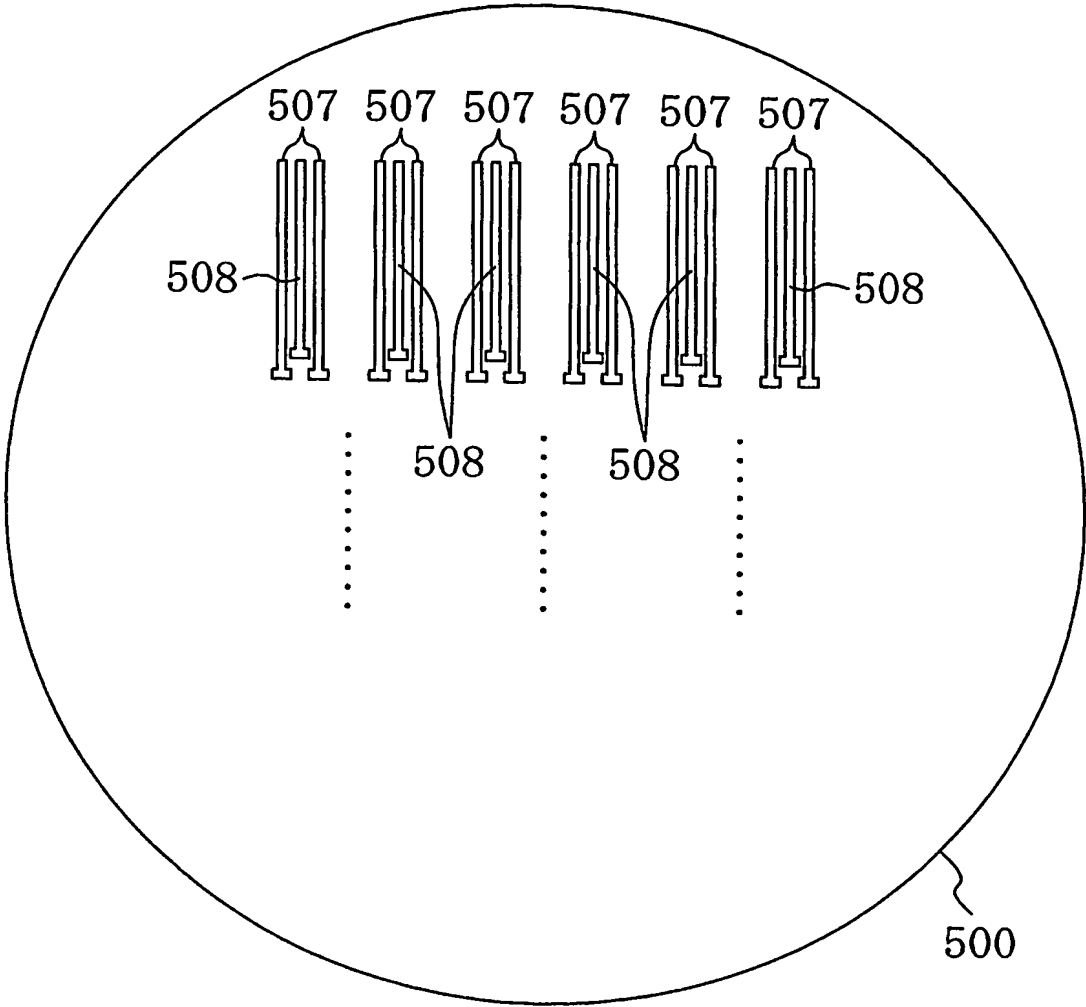


【図 17】

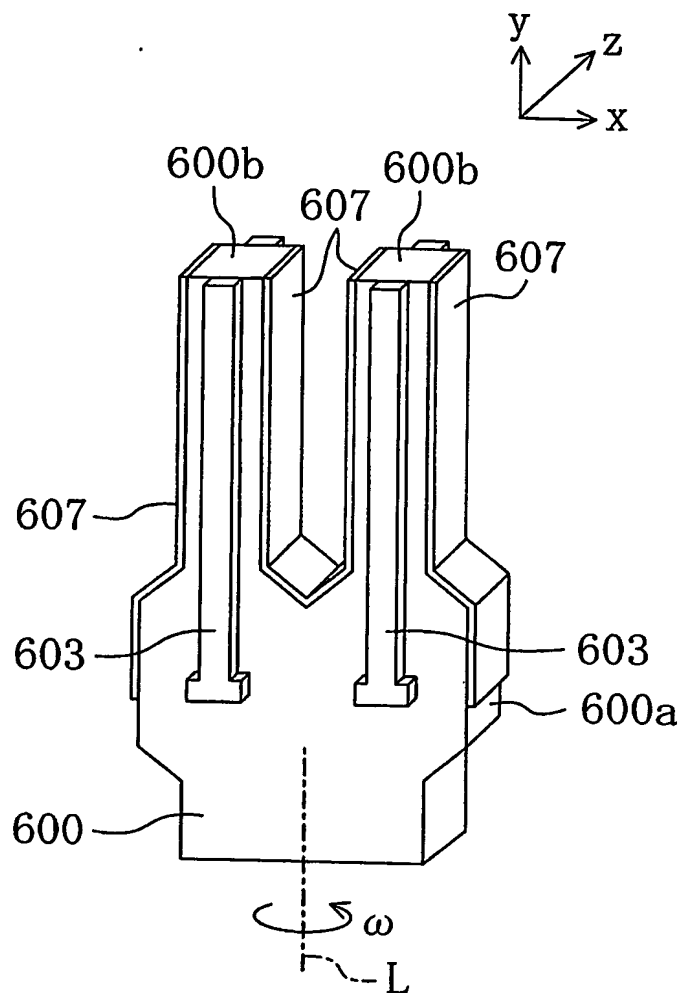




【図 18】



【図 19】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】高い圧電特性を持ち、大きな変位で駆動させても電極膜はがれなどを原因とした故障が起こらない薄膜圧電体素子とその製造方法を提供する。

【解決手段】圧電体素子は、(111)面配向の配向制御膜と(111)面配向の二層の圧電体薄膜からなる圧電体積層膜とその圧電体積層膜を挟んで配置された二つの電極膜とによって構成された積層体を備えている。二層の圧電体薄膜は、互いが連続して繋がった柱状粒子の集合体である。第2の圧電体薄膜の柱状粒子の粒子径が第1の圧電体薄膜よりも大きい。第2の圧電体薄膜の鉛含有量が第1の圧電体薄膜よりも少ない。第2の圧電体薄膜の柱状粒子の粒子径に対する圧電体積層膜の柱状粒子の長さの比が20以上60以下である。

【選択図】図1





特願 2 0 0 4 - 0 6 2 9 2 8

## 出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002739

International filing date: 21 February 2005 (21.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-062928  
Filing date: 05 March 2004 (05.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse